

Московский государственный университет  
имени М. В. Ломоносова  
Химический факультет

На правах рукописи

Захаров Валерий Николаевич

Синтез и свойства нанокремния,  
стабилизированного лигандами

02.00.01 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
д.х.н., профессор  
Асланов Леонид Александрович

Москва – 2015

# Содержание

Список сокращений.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Методы получения нанокристаллического кремния (обзор литературы).....	12
1.1. Физические методы.....	12
1.1.1. Лазерная абляция кристаллического кремния.....	12
1.1.2. Конденсация паров кремния.....	22
1.2. Физико-химические методы.....	22
1.2.1. Плазмохимический метод синтеза.....	22
1.3. Химические методы синтеза.....	44
1.3.1. Нанокремний, полученный из монооксида кремния.....	44
1.3.2. Восстановление диоксида кремния силицидом магния .....	49
1.3.3. Синтезы нанокремния в растворах .....	50
1.3.4. Синтез в сверхкритических флюидах .....	59
1.4. Выводы из литературного обзора. ....	59
Глава 2. Экспериментальная часть.....	60
2.1. Используемые реагенты.....	60
2.2. Аппаратура и методики, используемые для анализа нанокристаллов кремния, стабилизированных лигандами. ....	60
2.2.1. Электронно-микроскопические исследования.....	60
2.2.2. Спектры ФЛ.....	61
2.2.3. Спектры ИК.....	62
2.2.4. Малоугловое рентгеновское рассеяние.....	62
2.2.5. Спектры твёрдотельного ЯМР.....	62
2.2.6. Исследование катодлюминесценции нанокремния.....	63
2.2.7. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	63
2.2.8. Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ.....	63

2.2.9. Морфология и толщина плоских кристаллов.....	64
2.3. Синтез стабилизированного нанокремния.....	64
2.3.1. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного азотгетероциклическими карбенами.....	64
2.3.2. Синтез нанокремния, исходя из тетраэтилортосиликата (ТЭОС) .....	68
2.3.3. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного органическими лигандами .....	70
2.3.3.1. Нанокремний, стабилизированный перфторбутилом и бутилом.....	70
2.3.3.2. Нанокремний, стабилизированный перфторфенилом и фенилом.....	71
2.3.4. Синтез нанокремния для экспериментов по твердотельному ЯМР .....	72
2.4. Электронно-микроскопические исследования нанокремния.....	74
2.4.1. Плоские кристаллы нанокремния (2D квантовые структуры) .....	74
2.4.2. Квантовые точки.....	80
2.4.2.1. ПЭМВР изображения наночастиц кремния, полученных с использованием ТЭОС.....	80
2.4.2.2. ПЭМВР изображения наночастиц кремния, стабилизированных органическими радикалами.....	83
2.5. Исследование поверхности синтезированных наноструктур кремния.....	92
2.5.1. Метод твердотельного ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ и $^{29}\text{Si}$ .....	92
2.5.2. ИК – спектроскопия полученного нанокремния .....	106
2.5.2.1. Расчёт ИК-спектров модельных соединений .....	108
2.5.3. Методы рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) .....	116
2.6. Фотолюминесценция стабилизированного нанокремния .....	125
2.6.1. Влияние воды и простых спиртов на фотолюминесценцию нанокремния... ..	125
2.6.2. Фотолюминесценция нанокремния, функционализированного карбеном....	127
2.6.2.1. Кинетика затухания ФЛ нанокремния, стабилизированного карбеном. ....	128
2.6.3. Влияние ионной жидкости на ФЛ нанокремния.....	130
2.6.4. Спектры ФЛ нанокремния, стабилизированного органическими лигандами.....	133

2.6.5. Фотолюминесценция 2D структур нанокремния.....	135
2.7. Исследование нанокристаллов кремния методом цветной катодолуминесценции .....	136
2.7.1. Предварительные эксперименты и спектральные измерения.....	136
2.7.2. Эффект стабильности нанокремния, покрытого карбеном, при действии пучка электронов с энергией 9 кэВ.....	143
2.8. Атомно-силовая микроскопия (AFM) квантовых структур нанокремния.....	144
2.8.1. Подбор дисперсионной среды.....	144
2.8.2. Оценка толщины плоских кристаллов нанокремния.....	144
2.9. Геометрия и электронная структура модельных 2D структур нанокремния согласно DFT расчётам .....	146
2.9.1. Метод вычисления и DFT результаты.....	146
2.10. Исследование токсичности препаратов нанокремния на примере фильтрующих двустворчатых моллюсков .....	151
Глава 3. Обсуждение результатов.....	153
Заключение.....	160
Литература.....	161
Благодарности.....	181



## Список сокращений

- AFM (atomic force microscopy) – атомно-силовая микроскопия
- BET – метод Брунера-Эммета-Теллера определения удельной поверхности дисперсных материалов
- DFTEM (dark-field transmission electron microscopy) – просвечивающая электронная микроскопия в темном поле
- EDX (energy dispersive x-ray analysis) – рентгеновский энергодисперсионный микроанализ
- EELS (electron energy loss spectroscopy) - спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
- EFTEM (energy-filtered transmission electron microscopy) – просвечивающая электронная микроскопия электронами, обладающими определенной кинетической энергией
- FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) – ИК-Фурье спектроскопия
- LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) – плазмохимический процесс, химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении
- NHC (nitrogen heterocycling carbene) – азотгетероциклический карбен
- PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) – плазмохимический процесс, усиленное плазмой химическое осаждение из газовой фазы
- R-нк-Si – нанокристалл кремния, стабилизированный соответствующим лигандом R.
- SAED (selected area electron diffraction) – электронная дифракция с выделенных областей
- XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ИК-спектроскопия - инфракрасная спектроскопия
- ИЖ – ионная жидкость
- И-2-И - имидазол-2-илиден
- KPC – комбинационное рассеяние света
- КЛ – катодолюминесценция
- нк-Si - нанокристалл кремния
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭМВР - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- ТЭОС - тетраэтилортосиликат
- ФЛ – фотолюминесценция
- ЦКЛ – цветная катодолюминесценция
- ЦКЛВСП – цветная катодолюминесценция высокого спектрального разрешения
- ЭЛ - электролюминесценция
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## Введение

**Актуальность работы.** В 1990 году в научной периодике появилась работа Ли Кэнхема [1], в которой автор впервые сообщил об обнаружении красно-оранжевой фотолуминесценции (ФЛ) пористого кремния. Выполненные впоследствии многочисленные исследования в лабораториях всего мира показали, что данное явление связано с квантовыми размерными ограничениями в частицах нанокремния. При размерах кристаллов кремния менее 10 нм возникают новые свойства (прежде всего весьма яркая люминесценция в видимой области), которая не наблюдается для крупнокристаллического кремния. Наличие кремния в природе в огромных количествах стимулирует поиск дешевых и эффективных способов синтеза нанокремния и является в высшей степени актуальной задачей в свете его возможного использования для производства новых источников света, твердотельных лазеров, приборов оптоэлектроники и биофотоники. Было показано, что ФЛ зависит от условий и методов получения нанокремния, а также от модифицирования поверхности частиц нанокремния, например, водородом, органическими соединениями или оксидами кремния переменного состава. Установлено [2], что наличие так называемых кислородных групп типа (Si = O) и Si-O-Si на поверхности нанокремния приводит к появлению внутри запрещенной зоны примесного уровня. Именно с этого уровня наблюдается красная ФЛ при рекомбинации экситона.

Актуальной научной задачей является разработка перспективных способов получения наночастиц кремния в диапазоне 1-12 нм и исследование взаимосвязи структуры кремниевого ядра с природой защитной оболочки, поскольку такая информация может способствовать пониманию детальных механизмов образования новых квантовых форм нанокремния, обладающих еще не изученными свойствами и открывающими дополнительные возможности применения нанокремния в практически важных областях (тандемные солнечные панели, спинтроника, оптические клапаны, дешевые оптические фильтры, элементы магнитной памяти).

Хорошо известно, что в нанокремнии существует конкуренция между излучательной и безызлучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар, возникших при возбуждении. Существенным каналом безызлучательной рекомбинации являются Р<sub>b</sub>-центры (одиночные электроны на поверхностных атомах кремния). Актуальным является соответствующий подбор лигандного покрытия поверхности нанокремния, который

должен приводить к ликвидации этих центров. Свойства поверхности нанокремния существенно влияют на квантовую эффективность люминесценции нк-Si.

**Цель работы.** Целью настоящего исследования является: 1) разработка новых способов синтеза дисперсий нанокремния, стабилизированных органическими лигандами различной природы: азотгетероциклическими карбенами (ННС), а также алкильными, арильными лигандами и их перфторпроизводными; 2) исследование морфологии наночастиц, люминесцентных свойств нанокремния, изучение лигандного покрытия поверхности частиц нанокремния и его влияния на перечисленные свойства синтезированного нанокремния.

Исходя из анализа научной литературы, для достижения сформулированных целей были поставлены следующие задачи, которые решались в диссертационной работе:

- Синтезировать узкодисперсный нанокремний с размерами частиц в диапазоне 1- 12 нм, стабилизированный азотгетероциклическими карбенами. Разработать методику выделения из образовавшейся дисперсии кремниевых наночастиц в твердом виде. Обеспечить чистоту препаратов.
- Разработать способ получения нанокремния из тетраэтилортосиликата (ТЭОС), с использованием различных восстановителей и ионных жидкостей (ТЭОС является негаллоидным кремний-содержащим соединением - многотоннажным отходом некоторых химических производств).
- Исследовать состав, размер, морфологию полученных частиц методами ПЭМ, ПЭМВР, SAED, EDX и EELS. Доказать факт пришивки органических лигандов к поверхности нанокремния методами FTIR и XPS.
- Исследовать влияние лигандов различной природы на ФЛ и катодолюминесцентные (КЛ) свойства нанокремния.
- Исследовать лигандное покрытие поверхности частиц нанокремния методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ .

**Научная новизна.** - Предложены два новых способа синтеза дисперсий кремниевых наночастиц в диапазоне 1-12 нм в органических растворителях, стабилизированных органическими лигандами разной природы, а также соответствующих порошков и плёнок препаративной чистоты.

- Впервые синтезированные в органическом растворителе плоские нанокристаллы кремния (2D квантовые структуры или квантовые колодцы) были всесторонне изучены с использованием методов ПЭМ, ПЭМВР, SAED, EDX, XPS, FTIR, AFM, ФЛ и КЛ

спектроскопии, доказавших воспроизводимость фазового состава (алмазоподобные структуры). Специфическое межлигандное взаимодействие легло в основу предложенного механизма формирования 2D наноструктур кремния как результата самосборки квантовых точек кремния, покрытых перфторфенильными лигандами. Механизм не противоречит данным расчета подобных модельных структур методом DFT.

- Впервые исследована радиационная стойкость наночастиц кремния с органической оболочкой при действии электронов с энергиями 9 -18 кэВ.

- Впервые методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  систематически изучено лигандное покрытие поверхности синтезированных наночастиц кремния с органической оболочкой. Предложена интерпретация основных пиков химических сдвигов, обусловленных как функционализирующими поверхность органическими лигандами, так и продуктами распада молекул растворителя при взаимодействии последних со щелочными металлами. Впервые методом твердотельного ЯМР доказан факт разрыва простой эфирной связи С-О в условиях синтеза наночастиц кремния. Получение тонкоструктурных спектров твердотельного ЯМР стало возможным вследствие высокой чистоты синтезированных препаратов.

**Положения, выносимые на защиту.** 1. Новый способ получения стабилизированных азотгетероциклическими карбенами кластеров кремния (квантовых точек) с узким распределением частиц по размерам и обеспечением возможности получения частиц заданного размера в интервале 1 - 12 нм.

2. Новый способ получения нанокристаллического кремния, обеспечивающий синтез кластеров нанокремния в интервале 1-12 нм восстановлением ТЭОСа в отсутствие галогенидов кремния и щелочных металлов в условиях гомогенного протекания реакции.

3. Получение в результате прямого химического синтеза с применением органического растворителя 2D наноструктур кремния (квантовых колодцев) с геометрическими размерами до 70 нм при средней толщине 3,3 нм. Предложен механизм образования 2D структур кремния, который не противоречит расчётам методом DFT, произведённым для подобных модельных структур.

4. Интерпретация основных пиков в спектрах твердотельного ЯМР нанокремния на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Впервые методом твердотельного ЯМР доказан факт разрыва простой эфирной связи С-О в молекулах растворителя при синтезе наночастиц кремния.

5. Результаты исследования цветной катодолюминесценции порошков нанокремния, стабилизированного как водородными, так и органическими лигандами. Обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодолюминесценции от

дозы облучения электронами с энергией 9 – 18 кэВ. Показано, что при нагреве до 900 °С нанокремния, стабилизированного водородными лигандами, начинает возрастать интенсивность линий КЛ в красной области спектра. Обнаружена высокая стабильность и устойчивость к электронному облучению частиц нанокремния, стабилизированных ННС.

**Научная и практическая значимость работы.** В работе предложены два новых способа синтеза препаративных количеств нанокремния с узким распределением частиц в диапазоне 1-12 нм, что открывает новые практические возможности при создании tandemных солнечных панелей, современных материалов для микро- и нанoeлектроники.

Полученные результаты впервые демонстрируют образование 2D структур нанокремния (квантовых колодцев), стабилизированных перфторфенильными лигандами, образующихся в результате прямого химического синтеза в коллоидной системе с применением органического растворителя. В работе предложен механизм формирования подобных ламеллярных кристаллов нанокремния посредством самосборки наночастиц (квантовых точек) кремния, функционализированных тем же лигандом. Перфторфенильный механизм получения плоских квантовых структур может носить универсальный характер, что открывает новые возможности в препаративном получении ламелей (2D наноструктур) иных полупроводниковых материалов.

Методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  получена уникальная информация фундаментального характера при исследовании механизмов стабилизации поверхности частиц нанокремния азотгетероциклическими карбенами, алкилами, арилами, соответствующими перфторорганическими лигандами, а также фрагментами молекул растворителя, возникающими при восстановлении кремнийсодержащих соединений щелочными металлами. Эта информация в практическом аспекте может служить надежной методической основой для анализа поверхности вновь синтезируемых аналогичных наноструктур кремния.

Впервые исследованная в широком температурном интервале (150-900 °С) цветная катодолюминесценция нанокремния, стабилизированного органическими лигандами и водородом, в сочетании с ИК-Фурье спектроскопией синтезированных образцов служит дополнительным подходом к пониманию природы люминесценции данных квантовых структур.

**Апробация работы.** Материалы, вошедшие в диссертацию, неоднократно докладывались на российских и международных конференциях:

Научная конференция по росту кристаллов (Москва, 2008), 13<sup>th</sup> ICSCS/83<sup>rd</sup> CSS Symposium (США, 2009), V Национальная Кристаллохимическая конференция

(Казань, 2009), 5<sup>th</sup> Congress on Ionic Liquids (Португалия, 2013), VI Международная научно-технической конференция. Микро- и нанотехнологии в электронике. (Нальчик, 2014), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2014), Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2014), 23<sup>rd</sup> Congress and General Assembly of the IUCR (Монреаль, Канада, 2014).

Материалы опубликованы в 9 статьях в рецензируемых изданиях (авторский вклад — 2.6 п.л), включённых в перечень ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus, в 10 тезисах докладов конференций, в 2 патентах РФ.

**По теме диссертационного исследования опубликованы следующие статьи в рецензируемых изданиях, включённых в перечень ВАК:**

1. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Захаров М.А., Камышный А.Л., Магдасси Ш., Яценко А.В. Стабилизация наночастиц кремния карбенами // Координационная химия. 2010. Т. 36. N.5. С. 330-332. – 0,2 п.л
2. Kamyshny A.L., **Zakharov V.N.**, Zakharov M.A., Yatsenko A.V., Aslanov L.A., Magdassi S. Photoluminescent silicon nanocrystals stabilized by ionic liquid // Journal of Nanoparticle Research. 2011. v. 13. p. 1971-1978. – 0,2 п.л.
3. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Павликов А.В., Савилов С.В., Тимошенко Ю.В., Яценко А.В. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного бутильными и перфторбутильными лигандами // Координационная химия, 2013, т. 39, No. 6, с. 427-431. – 0,3 п.л.
4. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Савилов С.В., Сенявин В.М., Яценко А.В. Синтез и свойства нанокремния, полученного гомогенным и гетерогенным восстановлением тетраэтилортосиликата // Координационная химия. 2014. Т. 40. N 9. с. 523 – 526. – 0,3 п.л.
5. Орехов А.С., Савилов С.В., **Захаров В.Н.**, Яценко А.В., Асланов Л.А. Стабилизация нанокристаллических 2D-структур кремния перфторфенильными лигандами // Координационная химия. 2014. Т. 40. N.1. с. 3-7. – 0,2 п.л.
6. Orekhov A.S., Savilov S.V., **Zakharov V.N.**, Yatsenko A.V., Aslanov L.A. The isolated flat silicon nanocrystals (2D structures) stabilized with perfluorophenyl ligands // Journal of Nanoparticle Research. 2014. v. 16. p. 2190 (1-8). – 0,5 п.л
7. Сенявин В.М., Фекличев Е.Д., **Захаров В.Н.**, Курамшина Г.М., Асланов Л.А. Спектральное и теоретическое исследование нанокристаллов кремния, стабилизированных органическими радикалами // Координационная химия. 2015. Т. 41. N.4. С.195 -202. – 0.5 п.л.
8. Aslanov L.A., Kudryavtsev I.K., **Zakharov V.N.**, Kulatov E.T., Uspenskii Yu.A. Free-

- Standing 2D Silicone Nanocrystals Stabilized with Perfluorophenyl Ligands: Experiment and Ab Initio Research // Solid State Phenomena. 2015. V. 133-134. P. 575-578. – 0,2 п.л.
9. Колягин Ю.Г., **Захаров В.Н.**, Яценко А.В., Асланов Л.А. Исследование лигандного покрытия нанокластеров кремния методом твердотельного ЯМР // Известия АН. серия химическая. 2015. N8. С. 1829 – 1832. -0.2 п.л.

#### **Избранные публикации тезисов докладов на конференциях:**

1. Архарова Н.А., Асланов Л.А., Захаров М.А., **Захаров В.Н.**, Клечковская В.В., Суворова Е.И. Синтез и исследование наночастиц кремния // Научная конференция по росту кристаллов. НКРК-2008. 17-21 ноября 2008. Москва с. 412.
2. Kamyshny A., Ben-Ami K., Magdassi S., **Zakharov V.**, Zakharov M., Aslanov L. Photoluminescent Silicon Nanocrystals (Quantum Dots): Synthesis and Properties // Proc. 13<sup>th</sup> ICSCS/83<sup>rd</sup> CSS Symposium. June 14-19. 2009. N.Y. USA. P.243.
3. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Захаров М.А., Камышный А.Л., Магдасси Ш. Нанокремний: метод ограничения размеров // Тезисы доклада V Нац. Кристаллохим. Конф. 29 ноября – 4 декабря. 2009. Казань. С. 59.
4. Aslanov L.A., **Zakharov V.N.**, Yatsenko A.V. Ionic Liquids for the nanosilicon systems // Proc. 5<sup>th</sup> Congress on Ionic Liquids. 2013. Algarve. Portugal. P. 27.
5. Aslanov L.A., Kudryavtsev I.K., **Zakharov V.N.**, Kulatov E.T., Uspenskii Y.A. Free-Standing Flat Silicene Nanocrystals Stabilized with Perfluorophenyl Ligands: Experiment and Ab Initio Research // Proc. Moscow International Symposium on Magnetism. MISM. 29 June – 3 July. 2014. P. 621.
6. Aslanov L.A., **Zakharov V.N.**, Yatsenko A.V. Sandwich-like flat freestanding silicon Nanocrystals // Proc. 23rd Congress and General assembly of the IUCR. August 5 -12. 2014. Montreal. Quebec. Canada. C945.

#### **Публикации патентов:**

1. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Захаров М.А., Яценко А.В. Способ получения стабилизированных кластеров кремния. // Патент РФ N 2415079. Оpubл. 27.03.2011.
2. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Савилов С.В. Способ получения нанокристаллического кремния // Патент РФ N 2471709. Оpubл. 10.01.2013.

#### **Цитируемая литература:**

1. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046–1048
2. Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 197-200.

# Глава 1. Методы получения нанокристаллического кремния (обзор литературы).

## 1.1. Физические методы.

### 1.1.1. Лазерная абляция кристаллического кремния.

Суть данного метода состоит в том, что поверхность мишени облучается короткими лазерными импульсами различной интенсивности. В результате такого облучения мишень разрушается. В зависимости от мощности лазерных импульсов происходит либо испарение материала мишени либо его выброс в окружающую буферную среду с последующим формированием нанокластеров. Данным способом возможно получать наночастицы, например, различных металлов. Способ позволяет контролировать их размер путем изменения параметров излучения и состава буферной среды.

Импульсная лазерная абляция демонстрирует чрезвычайно высокую температуру и давление в области ударного фронта, поэтому в процессе лазерной абляции кремний, как правило, реагирует с газами или жидкостями окружающей среды [1-2].

Согласно методике, приведенной в [2], в вакуумированную реакционную камеру, где находилась монокристаллическая кремниевая пластина, впускался водород со скоростью  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ , что создавало определенное давление внутри камеры. Частицы нк-Si, распыленные лазерной абляцией, осаждались на горизонтально расположенную кремниевую пластину или кварцевую подложку, помещенную на расстоянии 23 мм от места абляции кремниевой пластины лазерным лучом.

Средний диаметр первичных наночастиц, полученных в результате лазерной абляции, составил 4–5 нм. Анализ поверхности этих наночастиц методом FTIR показал, что она преимущественно покрыта связями Si–H, причем фрагменты (Si=H<sub>2</sub>) и (Si≡H<sub>3</sub>) едва наблюдались. Разлет облака частиц кремния, образовавшихся в результате воздействия лазерного импульса, характеризовался тремя стадиями. Вначале облако распространялось как в вакууме. Затем водород, сжимаемый облаком нк-Si, тормозил скорость частиц нк-Si, и в результате формировалась ударная волна. Наконец давление внутри облака нк-Si падало и приближалось к давлению водорода внутри камеры. Вторая стадия заканчивалась через 1 мкс и начиналась третья, а первая переходила во вторую через 200 нс. Показано, что через 50 нс после импульса лазера все первичные частицы в облаке являлись нанокляпями — настолько высока их температура. Связи Si—H появляются лишь после 100 нс и отчетливо наблюдались на стадии ударной волны.



Импульсная лазерная абляция кремния в атмосфере инертного газа давала нк-Si того же диаметра — 4–5 нм, что и в атмосфере водорода. Это означало, что диаметр наноклапты определялся первой стадией разрастания облака частиц кремния, образовавшегося в результате лазерной абляции. Давление газа имело значение для второй стадии (ударной волны). Известно, что связи Si–H нестабильны выше 700 К. По-видимому, связи Si–H на поверхности нк-Si образуются ниже температуры 700 К, т. е. на третьей стадии абляции. Если давление водорода в реакционной камере ниже 20 Па, то структура осаждающейся на подложку пленки соответствует аморфному гидрогенизованному кремнию. Но если давление водорода превышало 30 Па, то нк-Si образуются в облаке абляции, так как скорость охлаждения в облаке ниже, чем на подложке. Сравнивая результаты экспериментов по импульсной лазерной абляции в атмосфере водорода с импульсной лазерной абляцией в атмосфере инертного газа, следует отметить, что частицы нанокремния, полученные в инертной атмосфере, должны содержать на своей поверхности большое количество оборванных связей (в атмосфере водорода оборванные связи кремния блокируются водородом). Оборванные связи являются эффективным каналом безызлучательной дезактивации, и частицы нанокремния, содержащие такие связи, практически всегда не отличаются заметной ФЛ.

Окисление нк-Si, полученных лазерной абляцией кремния в водороде, изучалось в работах [1, 3]. Размеры образцов нк-Si были одинаковы и равны, согласно данным ТЕМ, 4–5 нм. Различие в характере образцов было связано с их пористостью, которая возрастала с ростом давления водорода в реакционной камере — 270, 530 и 1100 Па. Контролем служил слой нк-Si без водородных лигандов в атмосфере гелия под давлением 530 Па. Все образцы выдерживались на воздухе при комнатной температуре. Концентрация водорода в образцах достигала 20 ат.%. Окисление нк-Si/H в воздухе регистрировалось методом FTIR. Пик ИК-поглощения связи Si–H сдвигается от  $2100\text{ см}^{-1}$  в свежеполученном, еще не окисленном образце в сторону больших волновых чисел из-за роста электроотрицательности атомов кремния на поверхности нк-Si/H в силу процесса окисления поверхности нк-Si/H. Хотя пик колебаний Si–H сдвигается по мере окисления от  $2100\text{ см}^{-1}$  до  $2250\text{ см}^{-1}$ , его интегральная интенсивность остается почти постоянной. Авторы полагают, что окисление нк-Si/H не затрагивает связи Si–H. Авторы допускали, что до окисления волновое число  $2100\text{ см}^{-1}$  соответствует группе  $(\text{Si})_3\text{SiH}$ , а после окисления поглощение при  $2250\text{ см}^{-1}$  — группе  $(\text{O})_3\text{SiH}$  на поверхности нк-Si. Посредством интерполяции группам  $(\text{Si}_2\text{O})\text{SiH}$  и  $(\text{SiO}_2)\text{SiH}$  были отнесены волновые числа  $2150$  и  $2200\text{ см}^{-1}$  соответственно. Наоборот, полосы поглощения, соответствующие группам  $\text{SiH}_2(\text{SiO})$ ,  $\text{SiH}_2$  и  $(\text{SiO}_2)\text{SiH}_2$ , в спектрах отсутствовали. Скорость окисления нк-

Si/H тем больше, чем больше пористость слоя нк-Si/H. С течением времени экспозиции на воздухе растет доля  $(\text{O})_3\text{SiH}$  за счет уменьшения других групп —  $(\text{O}_2\text{Si})\text{SiH}$  и  $(\text{OSi}_2)\text{SiH}$ . ФЛ для образцов, полученных в гелиевой атмосфере, едва наблюдается. Такая картина ФЛ в данном случае также объясняется большим количеством оборванных связей на поверхности наночастиц кремния, как это наблюдалось в упомянутой ранее работе для частиц нанокремния, полученных в атмосфере инертного газа [2]. В спектрах ЭПР образцов нанокремния, полученных в гелии, регистрируется на порядок больше Р<sub>б</sub>-центров нежели для гидрогенизированных наночастиц кремния.

Спектр ФЛ, измеренный в вакууме сразу после осаждения слоя нк-Si/H, имел пик около 800 нм. Через одну минуту пребывания на воздухе пик сместился к ~ 700 нм, а через 5 минут — к 660 нм. Тот же образец, помещенный в вакуум, имел пик ФЛ при 730 нм. Подобные сдвиги пиков ФЛ не наблюдались в атмосфере аргона, но наблюдались в смеси Ar и паров воды. По-видимому, в экспериментах, выполненных в аргоне, образуется большое количество частиц нанокремния с оборванными связями подобно синтезированному в работе [2]. Такие частицы не эволюционируют в указанные временные интервалы, что и определяет дальнейшую стабильность пиков ФЛ данных образцов в отсутствии процессов окисления. Иная картина ФЛ наблюдается для наночастиц кремния, контактирующих с воздухом. При кратковременной выдержке на воздухе, как указано выше, обратимый сдвиг полос ФЛ вызван физической сорбцией паров воды на поверхностях нк-Si/H. После выдержки на воздухе в течение 7 часов пик ФЛ смещался к 600 нм и не возвращался обратно в вакууме. Столь длительный контакт частиц нанокремния с атмосферой приводит к химическому взаимодействию поверхности нанокремния с молекулами воды и кислорода. Этот вывод подтверждается необратимым сдвигом линии ФЛ, совпадающим с ростом интенсивности полос ИК спектра, характерных для связей (Si–O), вне зависимости от пористости слоев нк-Si/H. С течением времени в спектрах ФЛ нк-Si/H выделяются три полосы — 800, 700–600 и 500–400 нм. Предполагается, что красное излучение исходит из групп (Si=O) или немостиковых кислородных атомов с дырочным зарядом на поверхности. Голубое излучение около 400 нм возникает на группах  $(\text{O}_2=\text{Si})$  и на дефектах, связанных с (OH)-группами, но экспериментально это не проверено. ТЕМ и SEM [4] показали, что нк-Si имеют диаметр 4–5 нм и их размер не зависит от давления водорода в реакционной камере, однако нк-Si агрегируются, причем структура агрегатов зависит от давления. При давлении 30 Па и ниже получают аморфные наночастицы кремния. Нанокристаллический кремний образуется при давлении водорода выше 133 Па. Лазерная абляция в вакууме приводит к осаждению пленки кремния, но не агрегатов, т. е. пары кремния охлаждаются только

лишь осев на подложку. Они же образуют наночастицы кремния до осаждения на подложку.

Подобная сложная картина ФЛ одновременно в разных областях спектра от синей до красной для частиц нанокремния с диаметром 4-5 нм может свидетельствовать о множественности центров ФЛ для данных образцов. Так в работе [5] показано, что в зависимости от размеров ФЛ кремниевых квантовых точек в пористом кремнии может быть настроена от близкой ИК-области до ультрафиолетовой области при пассивации поверхности наночастиц связями Si-H. Окисление поверхности кислородом приводит к красному сдвигу вплоть до 1 eV и менее. При этом энергия кванта практически перестает зависеть от уменьшения размеров наночастиц, достигая значения 2,1 eV. Этот сдвиг и изменения в интенсивности и во временах затухания ФЛ, показывают, что как размерный эффект, так и пассивация поверхности определяют электронные состояния квантовых точек кремния. Теоретическая модель, в которой новые электронные состояния появляются в запрещенной зоне, когда образуется связь Si=O, находится в хорошем согласии с экспериментами для пористого кремния. Другими словами, синее свечение с окисленной поверхности нанокремния под действием размерного эффекта невозможно, что часто находит поддержку в литературе, например [6]. Наночастицы кремния диаметром 2,1 нм с окисленной поверхностью дают в спектре ФЛ полосу с максимумом при 640 нм [7] в согласии с работой [5], хотя бы должны были иметь синюю ФЛ, согласно размерному квантовому эффекту.

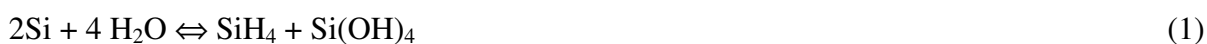
Частицы нк-Si, полученные лазерной абляцией, отжигались в аэрозольном состоянии в гелии [8]. В результате эксперимента было показано, что для кристаллизации аморфных частиц нанокремния нужны тем меньшие температуры, чем меньше размер частиц: 1000, 900, 800 и 700 °C для частиц диаметром 10, 8, 6 и 4 нм. При этом нет влияния подложки или матрицы, равно как и лигандного окружения.

В работе [9] исследовали влияние давления кислорода в газовой среде на образование нк-Si. Слои состава  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) были образованы лазерной абляцией на кремниевой подложке, покрытой нативной  $\text{SiO}_2$ , при давлении кислорода 0,01–1,5 мТорр. Кремниевая пластина облучалась лазерными импульсами с длительностью 17 нс и частотой повторения 20 Гц. Лазерный поток составлял  $5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ , подложка располагалась от места абляции на расстоянии 40 мм. Толщина получавшегося слоя  $\text{SiO}_x$  составляла 200 нм, согласно SEM. Затем образцы отжигались в азоте 1 час при 1050 °C. Было обнаружено, что с увеличением давления кислорода максимум в спектре ФЛ сдвигается с  $\lambda = 900 \text{ нм}$  (при давлении 0,26 мТорр) до  $\lambda = 720 \text{ нм}$  (1,1 мТорр), что соответствует уменьшению размеров нк-Si с  $6,5 \pm 0,2 \text{ нм}$  до  $1,9 \pm 0,1 \text{ нм}$  соответственно. Заметим, что согласно

размерного квантового эффекта, частица нк-Si размером 1,9 нм должна была бы светить в существенно более синей области нежели 720 нм, что лишней раз подтверждает дополнительное влияние функционализации поверхности нанокремния оксидом SiO<sub>x</sub> на ФЛ свойства образца.

Порошки нк-Si получались [10] посредством плазменной абляции, возникавшей в результате взаимодействия мощных импульсов протонов с кремнием. Были синтезированы образцы при разных давлениях. Первый — в вакууме ( $2 \cdot 10^{-4}$  Торр), второй — при давлении гелия 1 Торр. Оба образца исследовались в точке абляции ( $r = 0$ ) и на расстоянии 20 мм от нее ( $r = 20$ ). Методом дифракции рентгеновских лучей показано, что получен нк-Si. В точке абляции средний размер частиц был равен 80 нм, а при  $r = 20$  мм — 75 нм для первого образца. Для второго образца в точке абляции размер нк-Si равен 85 нм, а при  $r = 20$  мм — 20 нм. Спектр ФЛ второго образца с размером нк-Si 20 нм имел максимум  $\lambda = 420$  нм и плато при 500–580 нм. Этот спектр был стабилен, по крайней мере 4 месяца. Все зерна нк-Si отчетливо оплавлены. О времени пребывания на воздухе, прошедшем между окончанием синтеза нк-Si и началом регистрации спектра ФЛ, не сообщается.

Отдельно следует рассмотреть результаты лазерной абляции кремния, погруженного в воду. Предварительно отметим, что обычно реакция взаимодействия воды и кремния включает ряд этапов. На первом этапе происходит реакция диспропорционирования:



На втором этапе происходит дегидратация ортокремневой кислоты:



при одновременной реакции силана с водой:



Суммарная реакция может быть записана следующим образом:



Пластина Si (100) использовалась [11] в качестве мишени для получения нк-Si методом лазерной абляции. Мишень находилась в воде и в момент воздействия лазерного импульса на мишень высокая температура и давление могли приводить к взаимодействию воды с поверхностью нк-Si (см. реакции 1-4). Получившиеся нк-Si имели алмазоподобную кристаллическую структуру. FTIR указывает на образование связей (Si–O) на поверхности нк-Si, подобных тем, которые существуют в кремний-избыточных оксидах SiO<sub>x</sub>. Спустя неделю после получения нк-Si эти линии значительно усилились, что свидетельствует о взаимодействии поверхности нк-Si с кислородом и влагой воздуха. Кроме связей Si–O изначально были обнаружены связи Si–H (2100 и 890 см<sup>-1</sup>), но неделю спустя они

сдвинулись, что было объяснено окислением связей (Si–Si) с образованием HSi–O<sub>3</sub> (2265–2240 и 927 см<sup>-1</sup>) и H<sub>2</sub>Si–O<sub>2</sub> (2196–2180 и 973 см<sup>-1</sup>). Эти наблюдения подтверждают взаимодействие нк-Si с кислородом и влагой воздуха. Размеры частиц нк-Si в среднем составляли 3,8 нм. Спектр ФЛ, возбужденный излучением 5,9 эВ, содержал полосу с максимумом 2,6 эВ. Неделю спустя интенсивность ФЛ слегка выросла, что свидетельствует о блокировке части P<sub>b</sub>-центров.

Из анализа спектров возбуждения ФЛ был сделан вывод о прямозонном поведении нк-Si. Сопоставление спектров ФЛ и возбуждения ФЛ привело авторов к выводу, что рекомбинация электрон-дырочных пар протекает с участием поверхностных состояний, а именно связей (Si–O) и (Si–H), где электрон-дырочные пары рекомбинируют с испусканием видимого света.

Исследовалась не только лазерная абляция в воде [12], но и старение нк-Si в воде в течение полугода при комнатной температуре. Во время получения нк-Si поток лазерного излучения изменялся от 0,07 до 6 мДж/импульс. При потоке 0,07 мДж/импульс получались сферические частицы от 2 до 100 нм при среднем значении 60 нм. Каждая частица диаметром 15–80 нм является агрегатом нескольких кристаллических частиц размером 2–11 нм. Каждый нк-Si в агрегате окружен пленкой аморфной SiO<sub>2</sub>, которая составляет 25–30% объема кластеров. При высоких потоках лазерного излучения — до 6 мДж/импульс — сферические агрегаты состоят из малых частиц неправильной формы. Размер агрегатов находился в интервале 2–50 нм (в среднем 20 нм). В агрегате диаметром 20 нм и 50 нм размеры нк-Si колебались от 2 до 6 нм и занимали 20% агрегата.

Все нк-Si имели алмазоподобную кристаллическую структуру. Старение в воде приводило к укрупнению частиц до среднего размера 140 нм. Интенсивность спектров ФЛ состаренных в воде осадков оказалась на порядок сильнее у нк-Si, полученных при потоке лазерного излучения 6 мДж/импульс, в сравнении с тем, что были получены абляцией с энергией 0,07 мДж/импульс. Кроме того, наблюдался сдвиг максимумов полос ФЛ: 2,9 эВ для 0,07 мДж/импульс, до 3,1 эВ для 6 мДж/импульс. Так как ширина запрещенной зоны 2,9 эВ по оценкам [12] соответствует размеру нк-Si 1,5 нм, а исследовавшиеся нк-Si имели размеры 2–5 нм, то авторы, не отказываясь от влияния размерного эффекта на рекомбинацию электрон-дырочных пар, упоминают о влиянии кислорода на поверхность нк-Si, который уширяет запрещенную зону нк-Si, и о напряжениях на границе раздела нк-Si/SiO<sub>2</sub>. Возвращаясь к вышеизложенным комментариям, следует добавить, что до сих пор нет устоявшейся точки зрения о влиянии оксидов и гидридов на поверхности кремния на спектры ФЛ нанокристаллов кремния.

Увеличение энергии лазерного импульса до 150 мДж к качественным изменениям не приводит. Кристаллическая пластинка кремния (111) n-типа [13] погружалась в 0,03 М водный раствор додецилсульфата натрия и облучалась лазерным излучением с энергией в импульсе 150 мДж, длительностью импульса 10 нс и длиной волны лазерного излучения 1064 нм. Раствор постоянно перемешивался во время облучения. Полученная водная суспензия наночастиц кремния центрифугировалась и промывалась этанолом. Получался порошок, который давал отчетливую рентгеновскую порошкограмму, так как размер полученных частиц достигал 40 нм (в среднем 20 нм). Было показано, что каждая частица состоит из разориентированных блоков со средним диаметром 3 нм. Частицы нк-Si люминесцировали в синей области с максимумами 415 и 435 нм. Интенсивность ФЛ возрастала в 130 раз после 16 недель пребывания образцов на воздухе при комнатной температуре, но отжиг нк-Si при 400 °С в течение часа возвращал интенсивность ФЛ к уровню ФЛ свежеприготовленного образца. Авторы полагают, что додецилсульфат натрия предотвращает окисление нк-Si в растворе. О реакции с водой ничего не говорится.

Методом ЭПР обнаружены P<sub>b</sub>-центры (разорванные связи кремния), но нет сигнала, который соответствовал бы E'-центрам (связи Si=O). Синяя ФЛ (430 нм) приписывается размерному эффекту, причем авторы подчеркивают, что синяя ФЛ получена посредством возбуждения светом с длиной волны 360 нм, а голубое свечение дефектов SiO<sub>2</sub>, как правило, вызывается светом с длиной волны 275 нм.

Авторы считают, что часть электрон-дырочных пар рекомбинирует на P<sub>b</sub>-центрах безызлучательно, а те пары, которые излучают, рекомбинируют на ловушках, расположенных на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>. В течение периода старения на воздухе нк-Si окислялись кислородом воздуха, а это уменьшило количество P<sub>b</sub>-центров, что вело к росту интенсивности ФЛ. FTIR отчетливо показал рост интенсивности пиков (Si–O) и (O–H) в течение старения нк-Si, что означает взаимодействие с парами воды, находящимися в воздухе.

Лазерная абляция кристаллического кремния в воде изучалась также в работе [14]. Получилась красно-коричневая суспензия, в которой нк-Si не оседали в течение месяцев после приготовления. Размеры частиц, согласно ТЕМ, в среднем равны 2,4 нм. Отчасти частицы были аморфными, но было много и таких частиц, в которых были зарегистрированы межплоскостные расстояния 3,14 °А, что соответствует плоскостям (111) кремния. Взаимодействие воды с кремнием в процессе лазерной абляции не изучалось, несмотря на то, что кремний в точке абляции плавится и частично испаряется,

а вода реагирует с кремнием даже при комнатной температуре. Сообщается также о генерации синглетного кислорода на полученных частицах нк-Si.

Импульсная лазерная абляция выполнялась [15] в воде, гексане и толуоле. Оказалось, что свойства образованных нк-Si зависят от жидкости, в которой они получены. Например, ширины запрещенных зон, оценка которых получена из спектров поглощения, у нк-Si, синтезированных в воде и гексане, соответственно равны 2,9 и 3,5 эВ, причем первая из них сдвигается с 2,9 до 3,4 эВ за 6 дней нахождения в воде после приготовления нк-Si. В гексане за 6 дней никаких изменений не наблюдалось. Однако пик ФЛ нк-Si, осушенных от гексана на кремниевой подложке, менялся с 3,2 в гексане до 2,4 эВ в сухом состоянии, что означает влияние поверхности на свойства нк-Si или сближение частиц. Подобный сдвиг спектра ФЛ в красную область может быть обусловлен согласно [5] окислением нк-Si. Так FTIR обнаружил для всех образцов связи (Si-O) по их колебательным модам при  $1080\text{ см}^{-1}$ . Оказалось, что нк-Si, полученные в гексане, имеют связи (Si-CH<sub>3</sub>), что свидетельствует о взаимодействии гексана с кремнием в момент лазерного импульса. Упоминается, что лазерная абляция кремния в атмосфере азота приводит к получению нитрида кремния.

Дополнительную информацию можно найти в работе [16]. Пластина Si (111) помещалась в воду, этанол или их смесь и подвергалась лазерной абляции. Жидкость во время абляции перемешивалась. Дисперсии центрифугировались 2 часа (4000 об/мин), затем прозрачная дисперсия из верхнего слоя отбиралась для дальнейшего центрифугирования (14000 об/мин). Дисперсия в этаноле более стабильна, чем в воде. Рентгеновская дифракция подтвердила наличие кремния с алмазоподобной кристаллической структурой как в водной, так и в спиртовой дисперсиях. С ростом энергии импульса, начиная с 50 мДж/импульс, в воде средний размер частиц сначала уменьшался (с 19 до 14 нм), а затем увеличивался (21 нм при 200 мДж/импульс), а в спирте снижался монотонно с 6,8 нм при 50 мДж/импульс до 3,1 нм при 200 мДж/импульс (длительность импульса составляла 10 нс, длина волны лазерного излучения 1064 нм). Все частицы кремния, полученные в воде, поликристаллически, а в этаноле — монокристаллически. Авторы отметили, что ответов на вопросы, почему в этаноле нк-Si мельче, чем в воде, и почему в этаноле нет агрегации при максимальной энергии импульса, а в воде есть, у них пока нет. Однако, из всего рассмотренного выше материала можно полагать, что в условиях высоких температур и давлений в момент абляции в воде происходит образование оксида кремния, а в спирте — образование связей (Si-OEt) и (Si-H), что и приводит к агрегации наночастиц в воде и к образованию их дисперсии в спирте. Следует заметить, что нельзя исключать при абляции в спирте образование связей

(Si-Et) и (Si-OH). Эффективное оксиэтилирование либо этилирование поверхности наночастиц кремния, приводящее к быстрой стабилизации нанозародышей кремния, может служить причиной возникновения более мелких функционализированных нк-Si, устойчивых к агрегации при максимальной энергии лазерного импульса. При абляции в воде подобная стабилизация поверхности наночастиц кремния отсутствует. Процесс агрегации требует дополнительного исследования.

Лазерная абляция в атмосфере азота приводит [17] к получению наночастиц кремния в нитридной оболочке, которая при контакте с атмосферным воздухом реагирует с кислородом и влагой, приобретая состав  $\text{SiO}_{0.78}\text{N}_{0.33}$  при толщине оболочки 2 нм и диаметре наночастицы кремния 12 нм.

В работе [18] наносекундной лазерной абляцией в этаноле получены частицы нанокремния, а также с использованием особой методики их тонкие плёнки. Спектр поглощения демонстрирует, что ширина запрещенной зоны частиц нк-Si возрастает с уменьшением их размеров. Средний размер частиц нанокремния составил 9 нм. Ширина запрещенной зоны нанокремния в коллоидном растворе равна 1.4 эВ. ИК- спектроскопия коллоидного раствора нанокремния показывает, что его стабильность возрастает при пассивации поверхности наночастиц алкильными радикалами. Частицы нк-Si имели аморфную структуру. Исследование тонких пленок методом атомно-силовой микроскопии позволило оценить их толщину как равную примерно 10 нм, а ширина плёнок составила в среднем 80 нм.

Авторы [19] использовали метод лазерной абляции в жидкостях для синтеза коллоидных наночастиц титана и кремния. В частности, для облучения двух металлических мишеней (Ti и Si) использовали вторую гармонику импульсного Nd:YAG лазера с  $\lambda = 532$  нм, длительность импульсов составляла 15 нс. Отметим, что для Ti плотность мощности составляла 5 и 11 Дж/см<sup>2</sup>, а для Si – 11, 18 и 48 Дж/см<sup>2</sup>. Время воздействия на мишень при лазерной абляции составляло 30 мин. Полученные наночастицы охарактеризованы спектрами поглощения и исследованы методами ПЭМ и СЭМ. Данные электронной микроскопии свидетельствуют, что частицы Ti имеют сферическую форму, а частицы нанокремния – квадратные.

Ярким примером влияния условий синтеза на свойства получаемых препаратов являются экспериментальные данные работы [20], в которой с целью выяснения влияния жидкой среды на оптические и структурные свойства получаемых частиц нанокремния, выполнена пикосекундная лазерная абляция твердой мишени в воде и в толуоле. В эксперименте получены мельчайшие (2-3 нм), хорошо диспергированные в среде частицы нанокремния. В воде преимущественно наблюдались частицы нанокремния со



структурой высокого давления и с алмазоподобной структурой. В толуоле получен иной результат: кроме частиц нк-Si, наблюдали наночастицы муассанита - SiC (3C фаза). Спектральные исследования показали, что частицы нк-Si, синтезированные в воде, обнаруживают сине-зеленую люминесценцию с пиком при 460 нм ( $\lambda_{\text{возб.}} = 290$  нм). Следует отметить, что лазерный синтез в толуоле приводит также к образованию наночастиц кремния, внедренных в графитированный углеродный полимерный композит, который возникает при взаимодействии молекул толуола с ультрафиолетовыми фотонами. Детальные оптические исследования показали, что спектр поглощения и широкий спектр люминесценции образца, синтезированного лазерной абляцией в толуоле, скорее связан с графитированным углеродным полимерным композитом нежели с синтезированными нк-Si.

В работе [21] изучались особенности синтеза коллоидных частиц нанокремния с размерами в интервале 1-10 нм абляцией пористого кремния в ацетоне фемтосекундными лазерными импульсами. Пористый кремний был выбран в качестве материала мишени для абляции, так как он содержит большое количество наночастиц кремния, излучающих свет. Образцы пористого нанокремния были приготовлены путем анодного травления кремния в водном растворе HF при различных плотностях тока в процессе электролиза. Исследование методом ПЭМ обнаружило формирование хорошо изолированных сферических наночастиц кремния. Средний размер сферических наночастиц составил ~ 7,6 ~ 7, и ~6 нм при анодном травлении кремния с плотностями тока 5, 10 и 20 мА / см<sup>2</sup> соответственно для приготовления мешений пористого нанокремния. Кристалличность этих наночастиц Si была подтверждена дифракцией электронов от селективных областей образца, а также измерением спектров комбинационного рассеяния. Исследование изолированного кристалла методом ПЭМВР показало, что наблюдаемое межплоскостное расстояние 0,31 нм точно соответствуют межплоскостному расстоянию, характерному для решетки Si в направлении [111]. Наблюдаемое синее смещение в спектрах поглощения и в спектрах эмиссии авторы связали с уменьшением среднего размера частиц кремния при увеличении плотности тока при травлении. Исследование показало, что конечный результат существенно зависит от пористости мишени. Авторы полагают, что абляция пористого кремния в сравнении с нативным кремнием открывает дополнительные возможности в части контроля размера и формы получаемых наночастиц кремния. В работе сделан вывод, что подобные нк-Si могут быть полезными для изготовления низкоразмерных микроэлектронных совместимых фотонных устройств.

Характеризуя в целом метод лазерной абляции для получения нанокремния следует отметить, что возможность синтеза наночастиц контролируемой формы и размеров

является безусловным преимуществом данного метода. Прежде всего он подходит для получения небольшого количества нанодисперсий, используемых для тестовых фундаментальных исследований. К недостаткам метода прежде всего следует отнести большую энергозатратность, возможность разрушения молекул жидкости при импульсном лазерном воздействии и, как следствие, получение наряду с наночастицами, различных побочных веществ в виде продуктов фотолиза (полимерные пленки, химические соединения, возникающие при рекомбинации радикалов, и др.).

### **1.1.2. Конденсация паров кремния.**

Нанокристаллы кремния, имеющие средние размеры от 5 до 20 нм, могут быть получены конденсацией паров кремния. Например, в работе [22] синтез проводился при вакуумном испарении кремния из танталовой ампулы. Пары кремния осаждались на кремниевую подложку, расположенную на охлаждаемой жидким азотом пластине, изготовленной из нержавеющей стали. В камере синтеза нк-Si поддерживалась атмосфера аргона при давлении 67 Па. Полученные нанокристаллы кремния обладали фотолюминесценцией в области 600–900 нм с максимумом  $\lambda = 750$  нм. Спектры комбинационного рассеяния нанокремния, полученного испарением слитков кремния под воздействием электронного пучка в атмосфере аргона и азота, приведены в работах [23 - 24]. Данный метод, как правило, используется для регистрации фундаментальных характеристик наночастиц кремния.

## **1.2. Физико-химические методы.**

### **1.2.1. Плазмохимический метод синтеза.**

Доминирующим физико-химическим методом синтеза нанокремния является собирание атомов кремния в разреженной атмосфере прекурсоров (моносилана) и инертного газа-носителя (аргона, азота), в которой зажигается плазма (плазмохимический метод) [25]. В этом методе наночастицы могут образовываться как в атмосфере, так и на поверхности при росте плёнки. Характерная температура подложки может быть около 50–300 °С, что применимо для низкотемпературной плазмохимической технологии изготовления приборов. Модификация структуры встроенных кластеров кремния, полученных таким методом, может быть осуществлена с применением мощных эксимерных лазеров. Основными условиями получения высокодисперсных порошков плазмохимическим методом [26, 27] являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором

происходит конденсация из газовой фазы. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью.

*Плазмохимический высокотемпературный синтез* включает в себя несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ плазмотроны не имеют этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия.

Главные недостатки плазмохимического высокотемпературного синтеза нанокремния это широкое распределение частиц по размерам, и вследствие этого наличие довольно крупных частиц, а также высокое содержание примесей в полученном нанокompозите. Температура плазмы, достигающая до 10 000 К, определяет в ней наличие ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Присутствие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому ( $10^{-3}$ – $10^{-6}$  с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов. Данный способ характеризуется сложностью и дороговизной используемого экспериментального оборудования.

В работе [28] отмечается, что изолированные наночастицы кремния могут служить в качестве строительных единиц для электронных приборов на основе таких одиночных наночастиц. Ранее авторы осуществили синтез нанокристаллов кремния в диапазоне 2-10 нм при помощи плазмы низкого давления. Более крупные частицы были аморфными или поликристаллическими. В данной работе были подобраны условия проведения плазмохимического синтеза при низком давлении и получены кристаллические частицы нанокремния с алмазоподобной кристаллической структурой в диапазоне от 20 до 80 нм.

Разновидностью плазмохимического синтеза является *получение частиц нк-Si в электрической дуге* [29]. Графитовый анод выполняется в виде чашки, в которую помещали кремний, а катодом служил вольфрамовый стержень. Плазма обдувалась горизонтальным потоком аргона, уносившим из дуги частицы нк-Si. Давление внутри реактора атмосферное. Кроме порошка нк-Si были получены также частицы нк-Si, выросшие на введенных в реакционный сосуд многостенных углеродных нанотрубках. Оба продукта содержали примесь  $WO_3$ . Поверхность нк-Si не охарактеризована.

Поскольку частицы нк-Si синтезируются по сути в атмосфере аргона можно сделать вывод об отсутствии стабилизации поверхности наночастиц. Агрегация наночастиц кремния в подобных условиях неизбежна.

В работе [30] для получения наночастиц Si использовался метод электродугового разряда в жидком азоте. Разработанная для этого установка позволяет получать наночастицы Si в больших количествах, а стоимость производства потенциально может быть низкой. Последующее химическое травление полученных частиц в растворе уменьшало их размеры и приводило к пассивированию поверхности. В результате частицы при облучении ультрафиолетовым светом давали яркое видимое люминесцентное излучение. Медленное травление в растворе HF позволяет получать наночастицы кремния с узким разбросом по размерам. Таким образом, авторам удалось получить частицы диаметром 3–6 нм. Для измерения диаметров частиц в процессе травления применялась спектроскопия комбинационного рассеяния. Установлена зависимость спектра фотолюминесценции от размера частиц, которая хорошо согласуется с моделью квантовых ограничений. Данный метод получения нк-Si выгодно отличается от предыдущего, благодаря стабилизации поверхности наночастиц кремния водородом.

*Получение дисперсий нанокремния в SiO<sub>2</sub> методом холодной плазмы.* Слой состава SiO<sub>1,16</sub> и толщиной 200 нм наносился на монокристаллическую подложку кремния (100) при температуре 300 °С методом холодной плазмы (PECVD) [31]. Использовали SiH<sub>4</sub> со скоростью потока 160 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> и N<sub>2</sub>O со скоростью потока 50 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>. Затем слой отжигался при 1100 °С в течение часа в атмосфере азота для формирования нк-Si. Пассивация полученных образцов нк-Si/SiO<sub>2</sub> атомарным водородом проводилась с помощью радиочастотного генератора (290 мВт/см<sup>2</sup>, 13,56 МГц) и чистого водорода в PECVD реакторе, где давление газа равнялось 1 Торр, скорость потока водорода — 180 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>. Образец нагревался до 250 °С. Усредненный диаметр нк-Si был равен 2,8 нм, а плотность нк-Si в дисперсии  $4,3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Выдержка в водородной плазме в течение 40 часов увеличивала интенсивность фотолюминесценции образца почти вдвое, что объясняется пассивацией дефектов на границе нк-Si/SiO<sub>2</sub>, тушащих люминесценцию. Если пассивированный образец отжечь при температуре 800 °С в течение 1 часа, то он депассивируется, и его фотолюминесценция возвращается к уровню, характерному для данного образца до пассивации водородом. Дефекты, тушащие люминесценцию, образуются в процессе расслоения SiO<sub>1,16</sub> на две фазы — нк-Si и SiO<sub>2</sub>. Время жизни ФЛ пассивированных образцов,  $52 \pm 2$  мкс, мало зависит от температуры пассивации, но интенсивность ФЛ тем больше, чем выше температура пассивации образца (при

температурах около 250 °С. Основными тушащими ФЛ ловушками являются оборванные связи атомов кремния, которые насыщаются водородом в процессе пассивации.

Для изучения катодолюминесценции (КЛ)  $\text{SiO}_x$  наносилась на кремниевую подложку методом LPCVD [32] с использованием  $\text{Si}_2\text{H}_6$  и  $\text{O}_2$  в качестве прекурсоров и азота в качестве газа-носителя. Давление устанавливалось в пределах 185–300 мТорр, а температура — 250–400 °С. Соотношение потоков газов  $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$  находилось в интервале 2–5. Суммарный поток имел скорость  $102 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  (90 — азот, 12 — силан+кислород). Осажденный слой был отожжен на подложке при 1100 °С в течение 1 часа для формирования нк-Si в  $\text{SiO}_2$ . Дополнительная обработка состояла в нагревании полученного образца в смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  при температуре 450 °С в течение 1 часа. Это повышало интенсивность КЛ на 30%. Избыток кремния в  $\text{SiO}_x$  изменялся в пределах 0–70% по объему. Методом FTIR были выявлены связи Si–H на поверхностях нк-Si, и тем больше, чем температура получения образца была ниже. Было обнаружено, что водород, пассивирующий поверхность нк-Si, мало влияет на КЛ нк-Si, но интенсивность КЛ максимальна, если избыток кремния составлял 22%.

Исследовалась электролюминесценция (ЭЛ) образцов, полученных с помощью холодной плазмы. Слой  $\text{SiO}_x$  был осажден методом PECVD [33] на кремниевую  $p^+$ -типа ( $10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) подложку в результате взаимодействия  $\text{SiH}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$  при температуре 300 °С и давлении 26,66 Па. Поток окислителя  $100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  в  $\sim 9$  раз превышал поток силана  $10,9 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ . Полученный образец отжигался при 1250 °С 1 час в азоте при атмосферном давлении. Выбранный режим соответствовал наилучшей ФЛ образца. Избыток кремния достигал 17,5%. Электрический ток на образец подавался импульсами, и для этих условий электролюминесценция наблюдалась ниже 60 В ( $10 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ) подаваемого напряжения, а при постоянном напряжении предельно допустимое напряжение, подаваемое на образец — 20–25 В ( $\sim 4 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Максимумы спектров ФЛ и ЭЛ около 800 нм почти совпали. Пороговое значение сдвигового напряжения, ниже которого ЭЛ не возникает, — 15 В. Квантовая эффективность составила 0,03%. Сопоставляя этот результат с исследованиями ЭЛ, изложенными выше, можно утверждать, что ЭЛ сильно зависит от условий синтеза и приготовления образца. По-видимому, пороговое значение напряжения зависит не только от вещества, но и от конструкции электролюминесцентной ячейки. Например, электролюминесценция на  $p$ - $i$ - $n$  диоде с длиной волны  $\lambda = 650 \text{ нм}$  в максимуме наблюдалась [34] в слоях нк-Si, чередовавшихся со слоями  $\text{SiO}_2$  и аморфного кремния, при напряжениях 6–16 В, причем интенсивность ЭЛ росла с увеличением напряжения.

Влияние состава образца и условий синтеза на образование нк-Si изучалось в работе [35]. SiO<sub>x</sub> наносилась методом LPCVD на подложку SiO<sub>2</sub> при 600 °С. Скорости потоков N<sub>2</sub>O и SiH<sub>4</sub> менялись в пределах 180–190 и 20–10 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> соответственно с целью изменять состав SiO<sub>x</sub>. Состав определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и показал избыток кремния в образцах 16, 19, 21 и 29 ат.%. Образцы отжигались при температурах от 800 до 1250 °С 1 час в азоте для образования нк-Si.

Методом комбинационного рассеяния было обнаружено, что в образцах до отжига содержится много аморфного кремния. Отжиг при 800 °С мало меняет спектр комбинационного рассеяния, но после отжига при 1100 °С спектр отчетливо свидетельствует об уменьшении аморфного кремния и о появлении нк-Si. В целом кристаллизация завершалась в результате отжига при 1250 °С, но образцы с различным содержанием кремния вели себя по-разному. Например, в отожженных при 1100 °С образцах количество нк-Si быстро уменьшалось с уменьшением содержания избыточного кремния. Иными словами, бедные избыточным кремнием образцы SiO<sub>x</sub> необходимо отжигать при высоких температурах, а богатые — при более низких. Однако доля нк-Si даже в образце с избытком 29 ат.% достигает лишь 20% (остальной кремний остается аморфным). При температуре отжига 1250 °С наблюдается обратная картина: в образцах с избыточным содержанием кремния 16 и 19 ат.% доля нк-Si достигает 90%, а с 21–29 ат.% — около 40% (60% кремния остаются в аморфном состоянии). Экспериментально было показано, что с ростом содержания избыточного кремния в SiO<sub>x</sub> от 16 до 29 ат.%, средний диаметр нк-Si растет после отжига при 1250 °С с 2,6 до 3,4 нм.

Повышение температуры отжига любого образца ведет к укрупнению нк-Si. Например, при содержании избыточного кремния 21 ат.% средний диаметр нк-Si после отжига при 1100 °С составляет 2,7 нм, а после отжига при 1250 °С — 3,1 нм. Таким образом, с ростом температуры отжига растет и доля нк-Si (за счет аморфного кремния) и размер частиц нк-Si. На состав образца влияет состав газовой среды. На подложку Si (100) методом PECVD [36] был нанесен SiO<sub>x</sub> посредством взаимодействия SiH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O. Рабочее давление составляло 500 мТорр, мощность 100 Вт. Варьирование соотношения N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> позволяло изменять содержание избыточного кремния в SiO<sub>2</sub> в пределах от 52 ат.% до нуля. Из-за использования N<sub>2</sub>O образцы содержали 1–2 ат.% азота. Размеры нк-Si возрастали с ростом температуры отжига с 1000 до 1100 °С в атмосфере азота или с ростом содержания кремния в SiO<sub>2</sub>.

ФЛ неэффективна при максимальном и минимальном содержаниях кремния в SiO<sub>2</sub>: в первом случае нк-Si получают столь большими, что размерный эффект в них

отсутствует, а при низком содержании кремния концентрация нк-Si мала, к тому же велика доля кремния, остающегося в аморфном состоянии, которое содержит безызлучательные центры переноса энергии. Выяснилось, что эффективность ФЛ нормализованных по толщине слоев дисперсий нк-Si/SiO<sub>2</sub> на порядок выше у толстых слоев (200 нм) по сравнению с тонкими (50 нм), что связано с ростом доли аморфного кремния в тонких слоях. Содержание кремния в дисперсиях нк-Si/SiO<sub>2</sub> может уменьшаться во время отжига слоев SiO<sub>x</sub> за счет кислорода воздуха. Защитный слой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на поверхности слоя нк-Si/SiO<sub>2</sub> несколько тормозит этот процесс окисления. Отмечено незначительное изменение спектров ФЛ в зависимости от длины волны возбуждающего излучения ( $\lambda_{\text{возб.}} = 360$  и  $488$  нм).

ЭЛ многослойной структуры (МСС), состоящей из аморфных слоев Si/SiO<sub>2</sub> (МСС Si/SiO<sub>2</sub>) изучена в работе [37]. МСС была получена на кремниевой кристаллической подложке с дырочной проводимостью. Предварительно кремниевая подложка травилась разбавленным раствором HF в течение 20 с для удаления поверхностного слоя оксидов и металлов. Слои кремния и SiO<sub>2</sub> наносились на подложку методом PECVD. SiH<sub>4</sub> подавался со скоростью  $5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  для получения слоя аморфного кремния, а затем включался поток кислорода со скоростью подачи  $20 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  для окисления кремния. Температура подложки поддерживалась при 250 °С. Было нанесено 10 пар слоев Si/SiO<sub>2</sub> при толщине слоя аморфного кремния 3 нм и SiO<sub>2</sub> — 2,5 нм. Свежеосажденная МСС Si/SiO<sub>2</sub> дегидрогенизировалась при 450 °С в течение 1 часа и отжигалась в атмосфере азота: сначала при 1000 °С в течение 50 с в специальной системе быстрого отжига, а затем при 1100 °С в течение 1 часа в обычной печи для образования нк-Si (МСС нк-Si/SiO<sub>2</sub>) диаметром 3 нм. Наряду с МСС нк-Si/SiO<sub>2</sub> были изготовлены р–i–n сэндвичевые структуры, а именно: между кремниевой подложкой с дырочной проводимостью и МСС нк-Si/SiO<sub>2</sub> располагался слой аморфного кремния толщиной 50 нм с дырочной проводимостью (допированный бором с удельной проводимостью  $5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а с противоположной стороны на МСС нк-Si/SiO<sub>2</sub> наносился слой аморфного кремния толщиной 50 нм с электронной проводимостью (допированный фосфором, с удельной электронной проводимостью  $3 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Светодиод получался из этой конструкции посредством напыления алюминиевых электродов. Пороговое напряжение, при котором возникает ЭЛ с использованием МСС нк-Si/SiO<sub>2</sub> (без 50-нанометровых слоев аморфного кремния) на кремниевой подложке с дырочной проводимостью, оказалось равным 8 В, а при 12 В интенсивность ЭЛ возросла почти в 6 раз. В спектре ЭЛ выделялись две полосы — при 520 и 650 нм. Первая из них, по мнению авторов, возникает из-за релаксации горячих электронов, инжектированных в МСС посредством

туннелирования. Горячие электроны порождают дырки в  $\text{SiO}_2$ , а рекомбинация электронов и дырок порождает полосу 520 нм. Интенсивность полосы 520 нм растет с увеличением смещающего напряжения быстрее, чем интенсивность полосы 650 нм, возникающей от рекомбинации инжектированных в МСС дырок и электронов, причем рекомбинация может происходить как в нк-Si, так и в центрах люминесценции на границе раздела нк-Si/ $\text{SiO}_2$ . Поверхность кремния в этих примерах стабилизирована  $\text{SiO}_2$ .

Многослойные образцы синтезировались [38] методом PECVD. Подложка (кремниевая пластина) нагревалась до 300 °С при осаждении на нее  $\text{SiO}_x$ . В качестве реагентов использовались  $\text{SiH}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$  в таком соотношении, чтобы получить пленку  $\text{SiO}_x$  с 46 ат.% кремния. Суммарная толщина слоев составляла 80 нм. Образцы готовились, начиная с получения слоя  $\text{SiO}_2$  на подложке кремния.  $\text{SiH}_4$  пропускаться со скоростью  $1 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , а  $\text{N}_2\text{O}$  —  $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  при общем давлении  $3,5 \cdot 10^{-2}$  Торр и 30 Ватт радиочастотной мощности. Последующий слой кремния наносился посредством пропускания  $\text{SiH}_4$  со скоростью  $20 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  под давлением  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Торр и 25 Вт мощности радиочастотного генератора. Толщина слоя  $\text{SiO}_2$  составляла 7 нм, кремния — 3 нм. Затем наносился слой  $\text{SiO}_2$  и чередование слоев продолжалось. После осаждения образцы отжигались при температурах 900–1250 °С от 0,5 до 16 часов в атмосфере азота в горизонтальной печи. Сопоставление результатов исследования методами DFTEM и EFTEM показало, что уже при 900 °С кремний внутри матрицы  $\text{SiO}_2$  формируется в аморфные сгустки около 2 нм в диаметре. Для кристаллизации кремния в  $\text{SiO}_2$  матрице требуется температура 1100 °С и выше (напоминаем, что в составе  $\text{SiO}_x$  содержалось 46 ат.% кремния). При температуре 1250 °С наблюдается оствальдовское созревание — рост крупных кристаллов кремния за счет мелких. Кристаллизация кремния при 1250 °С заканчивается в течение часа. Мы закончили рассмотрение стабилизации поверхности нанокремния при помощи  $\text{SiO}_x$ .

*Синтез нанокремния в холодной плазме: модификация поверхности нк-Si водородом.* Выше рассматривались синтезы нк-Si в холодной плазме с одновременным частичным окислением кремния. Теперь рассмотрим получение частиц нк-Si с пассивацией их поверхности водородом. Для получения таких частиц применяется следующий метод. Радиочастотный генератор (13,56 МГц) создает холодную плазму в трубчатом реакторе, через который пропускаются реагенты (обычно  $\text{SiH}_4$ ), смешанные с газом-носителем (обычно аргоном). Электроны плазмы обладают тепловой энергией 3–5 эВ (30–50 тыс. К), и под их воздействием реагенты диссоциируют. Из-за низкой плотности электронов температура силана и аргона остается близкой к комнатной, но температура нк-Si на



несколько сотен градусов выше температуры газов. Нанокристаллы и стенки плазменного реактора заряжаются отрицательно, предотвращая агрегацию нк-Si [39].

Образование наночастиц кремния [40] при пропускании через зону холодной плазмы смеси  $\text{Ar}+\text{SiH}_4$  проходит через четыре этапа: рост нанокристаллов (2–3 нм) из продуктов плазмолиза  $\text{SiH}_4$ , этапа их накопления, коалесценции и накопления продуктов коалесценции с одновременным осаждением их на подложку. При этом сильно меняются характеристики плазмы (плотность электронов, температура, электрическое поле, импеданс и т. д.). Это позволяет определить момент, отделяющий этап накопления нк-Si от их коалесценции. Оказалось, что после этого момента нк-Si укрупняются до 5 нм и с течением времени достигают 45 нм, причем их удельная поверхность превышает  $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Разброс нк-Si по размерам получается большим: 4–20 нм по результатам анализа ВЕТ и AFM [41]. Иногда для создания холодной плазмы применяется [42] прямоугольная модуляция разряда с длительностью плазмы от 20 мс до 1 с, и тогда размеры частиц можно контролировать. Важным фактором является разбавление силана водородом. Использовались две смеси газов:  $\text{SiH}_4 (1 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}) + \text{He} (100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1})$  и  $\text{SiH}_4 (5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}) + \text{Ar} (50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}) + \text{H}_2 (50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1})$ . Температура электродов была  $150^\circ\text{C}$ , давление газов 1,4 Торр для первой смеси и 2,8 Торр для второй, при мощности радиочастотного генератора 20 Вт. Подложка для сбора нк-Si в первой смеси находилась в 1 см от плазмы и отдалена на 5 см во второй смеси. Размеры нк-Si оказались равными  $12 \pm 1$  нм в диаметре. В присутствии водорода нк-Si растут в 10 раз быстрее, чем в отсутствие  $\text{H}_2$ , и они кристаллические, а в отсутствие водорода — аморфные. В первые 4 мс идет процесс нуклеации, причем в использованных условиях синтеза частицы (как кристаллические, так и аморфные) не получают менее 5 нм в диаметре. На кристаллизацию могут влиять не только водород, но и аргон, давление газа и расстояние от плазмы до подложки. Кристалличность проверялась методом ТЕМ. В присутствии водорода и аргона были получены нк-Si при очень быстром их росте; следовательно, скорость роста не влияет на кристалличность. Размеры нк-Si тем меньше, чем короче импульсы плазмы. Аморфные частицы Si не люминесцировали. Было показано [43], что в методе холодной плазмы существует такой порог мощности, вводимой в реакционный объем, выше которого получают нк-Si, а ниже — a-Si, причем квантовый выход ФЛ первых достигает 40%, а вторых — всего лишь 2%, если не менее. Иногда аморфный кремний методом холодной плазмы получают преднамеренно. Si (100) подложка p-типа была очищена и промыта как обычно, на ней был выращен нагреванием слой оксида толщиной 3 нм для образования туннельного слоя оксида для изготовления элементов памяти [44]. Поверх был выращен слой аморфного кремния толщиной 10 нм методом

PECVD при 400 °C с давлением SiH<sub>4</sub> 4,2 Торр при скорости осаждения 1,82 нм/сек. Одна серия образцов для перевода в кристаллическое состояние была отожжена в печи при 800 и 1000 °C в течение 15 мин в азоте. Другая серия образцов была отожжена в азоте быстро — при 1000 °C в течение 1 мин. Третья группа образцов отжигалась KrF-эксимерным лазером. После отжига все образцы травились раствором NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1 : 2 : 5 для изоляции каждого зерна нк-Si посредством растворения остатков аморфного кремния. нк-Si были обнаружены в аморфном кремнии до отжига. Наибольшая плотность нк-Si была достигнута при лазерном отжиге. Диаметр нк-Si находился в пределах 2–5 нм. Образцы, отжигавшиеся в печи, были тем лучше закристаллизованы, чем выше была температура отжига. ФЛ не наблюдалась до отжига образцов, но после лазерного отжига получился образец, отличавшийся наилучшей фотолюминесценцией. В результате отжига в печи ФЛ была слабее. В спектре ФЛ было два пика: 670 нм (1,9 эВ) и 710 нм (1,7 эВ).

Частицы нк-Si, полученные методом холодной плазмы, на воздухе существовать не могут без пассивации их поверхности. Наночастицы кремния диаметром 40–60 нм были получены [45] в аморфном состоянии методом холодной плазмы из моносилана. Их поверхности были пассивированы водородом, но на воздухе они быстро окислялись и тем самым стабилизировались. Кристаллизация наночастиц достигалась нагреванием в аргоне. При скорости нагрева 30 К·мин<sup>-1</sup> при пониженной температуре (770 °C) закристаллизовался образец состава Si<sub>1</sub>O<sub>0,28</sub>H<sub>0,39</sub>, а при температуре 817 °C — образец, содержащий меньше кислорода, но больше водорода Si<sub>1</sub>O<sub>0,113</sub>H<sub>0,53</sub>, т. е. чем больше оксида кремния, тем ниже температура кристаллизации или, что то же, скорость кристаллизации выше. Во время кристаллизации масса образцов уменьшалась на 1–2 масс.% из-за потери водорода. Кристалличность была подтверждена HRTEM и спектроскопией комбинационного рассеяния. Скорость кристаллизации контролируется зародышеобразованием и не зависит от скорости роста. Это объясняется тем, что возникший зародыш в наночастице кремния быстро разрастается до границ частицы, но любая другая наночастица кремния должна “дождаться” появления в ней своего зародыша. Большинство наночастиц оказывается при этом монокристаллическими, но встречаются и сростки. Необходимость дополнительной пассивации отмечена и в работе [46]. нк-Si были получены из SiH<sub>4</sub> в холодной плазме. Они диспергировались в хлороформе. Получалась дисперсия с концентрацией 0,1 мг/мл. ФЛ не наблюдалась из-за недостаточной пассивации, поэтому фотоокислением под действием УФ-излучения (365 нм) создавалась оболочка SiO<sub>2</sub> вокруг нк-Si толщиной 1 нм за счет кислорода и воды, растворенных в хлороформе. Спектр ФЛ нк-Si в растворе после пассивации кислородом имел пик при 650 нм. К дисперсии добавили полимер с дырочной проводимостью —

поли-(9-винилкарбазол). Его концентрация составляла 10 мг/мл. Выбор полимера определялся растворимостью в хлороформе. Исследовалась электролюминесценция (ЭЛ). В спектре ЭЛ зарегистрирован пик 640 нм от нк-Si и 415 нм от полимера. Вольтамперные характеристики устройства, полученные при разных температурах, показали, что частицы нк-Si напрямую не участвовали в переносе носителей зарядов, а служили их ловушками.

Окисление нк-Si тщательно было изучено [47]. Частицы нк-Si/H синтезировались в низкотемпературной плазме из моносилана. Газом-носителем был аргон. Исходным реагентом была смесь газов — 0,5 об.% SiH<sub>4</sub> в аргоне, которая дополнительно разбавлялась аргоном: 5–10 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> смеси смешивались с 400 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> аргона. Разложение силана протекало при давлении 18–20 Торр. Средний диаметр частиц нк-Si был равен 6 нм. Далее, аэрозоль — нк-Si/H в аргоне — разбавлялся азотом для прохождения анализатора количества и размеров нк-Si/H в газе. К аэрозолю добавлялась смесь азота и кислорода, в которой соотношения газов могло меняться в широких пределах, и он направлялся в трубчатую печь, на выходе которой стоял еще один анализатор количества и размеров твердых частиц. При любом объемном соотношении O<sub>2</sub> :N<sub>2</sub> от 0,004 : 0,996 до 0,86 : 0,14 размеры частиц после прохождения трубчатой печи при температуре 400–500 °С уменьшились в размерах от 6,0 нм до 5,8÷5,9 нм, но с повышением температуры от 600 до 800 °С их размеры быстро возрастали, выходя на плато в интервале температур 900–1100 °С. Размер частиц в итоге увеличивался до 6,6÷7,0 нм (чем больше кислорода в газовой смеси, тем больше размер). FTIR нк-Si/H, полученных без кислорода, обнаружил полосы поглощения связей Si–H, Si=(H)<sub>2</sub> и Si≡(H)<sub>3</sub> у всех образцов, отожженных при температурах до 400 °С, но только лишь связей Si–H в температурном интервале 500–700 °С. Выше 700 °С все связи Si–H были пиролизированы. FTIR нк-Si/H, полученных с 2,5 об.%-10,0 об.% кислорода в смеси газов, показали отсутствие окисления нк-Si/H в интервале температур 23–400 °С. Только начиная с 500 °С нк-Si/H заметно окисляется, но в спектрах нет полосы поглощения, соответствующей группе Si–OH. Методом FTIR было показано, что оксид на поверхности нк-Si не достигает стехиометрии SiO<sub>2</sub>. Толщина оксидного слоя на нк-Si оценивается в 0,5 нм. Масс-спектрометрия вторичных положительных ионов с разрешением по времени показала, что с ростом температуры количество связей SiH<sub>x</sub> уменьшается, а связей O–Si–H растет. В спектрах отрицательных ионов доминируют H (m/z = 1) и O (m/z = 16), а также имеются OH, Si, SiH<sub>x</sub> и OSiH пики. Интенсивность пиков O и OH растет с ростом температуры печи, а H отчетливо присутствует при любой температуре. Только при 800 °С окисление нк-Si/H протекает быстро с образованием O<sub>2</sub>Si, O<sub>2</sub>SiH, O<sub>3</sub>Si и O<sub>3</sub>SiH. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения было

показано, что при любой температуре наночастицы кремния сохраняются. Результаты, полученные разными методами, свидетельствуют о том, что при 400–500 °С происходит пиролиз связей Si–H и размер частиц слегка уменьшается, а при более высоких температурах начинается окисление кремния и размер частиц растет, при этом различия в содержании кислорода в газовой смеси меньше влияют на процесс окисления, чем температура. Для аморфного кремния наблюдаются те же закономерности.

Для уменьшения размеров нк-Si предлагается травить нк-Si сухим способом в газовой фазе после синтеза в плазме [48]. В плазму подавалась смесь газов SiH<sub>4</sub>/He (5%/95% по объему) и аргон. Сразу после плазменной зоны к потоку газов примешивался CF<sub>4</sub>. Скорость потока SiH<sub>4</sub>/He была 9–12 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>, Ar и CF<sub>4</sub> — 45 и 1,5–6 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> соответственно. Далее смесь газов подавалась во вторую плазменную область. Продукт осаждался на фильтре из нержавеющей стали. ТЕМ показал, что нк-Si кристаллические. нк-Si имели полосы ФЛ в красной и ИК-области. Предполагается [48], что их диаметр превышал 3 нм. Методом FTIR было показано, что на поверхности нк-Si образуется фторуглеродная пленка, которая может препятствовать травлению нк-Si. Окисление на воздухе травленных и нетравленных образцов приводит с течением времени к синему сдвигу полос ФЛ, что свидетельствует об уменьшении размеров нк-Si, но интенсивность ФЛ возрастает, т. е. оксидный слой блокирует Р<sub>b</sub>-центры на поверхности нк-Si. Спустя 100 часов окисление нк-Si заканчивается и изменения в спектрах нк-Si прекращаются. Это соответствует самоограничивающемуся окислению в нк-Si. Травленные нк-Si окисляются энергичнее, чем нетравленные, и изменения в их спектрах ФЛ наибольшие: рост интенсивностей травленных нк-Si в 7 раз больше в сравнении с нетравленными.

Однако окисление не полностью блокирует Р<sub>b</sub>-центры на поверхности травленных нк-Si. Позднее те же авторы [49] уточнили, что травление нк-Si приводит к уменьшению размеров нк-Si и, как следствие размерного эффекта, к сдвигу максимума полосы ФЛ от 800 к 530 нм. На воздухе меняется длина волны ФЛ нк-Si с 579 нм до 553 нм, но при этом интенсивность падает в 15 раз за 12 суток из-за окисления поверхности нк-Si кислородом воздуха. Одновременно появляется голубая ФЛ, и на 10-е сутки ее интенсивность стабилизируется, превосходя интенсивность изначальной ФЛ в 2–3 раза. Источником голубого излучения являются дефекты поверхности нк-Si, возникшие в результате окисления кислородом воздуха. Квантовый выход красной ФЛ нк-Si составляет 16%, желтой — 2%, а голубой — 1%. Следует отметить, что полученные результаты противоречат работе [5], в которой окисление кислородом приводит к красному сдвигу ФЛ.

Была осуществлена попытка травления оксидного слоя на поверхности нк-Si с помощью паров плавиковой кислоты. нк-Si были получены пиролизом смеси SiH<sub>4</sub> и аргона в холодной плазме [50]. Порошкообразный продукт был диспергирован в метаноле при помощи ультразвуковой ванны сразу после синтеза. Дисперсия помещалась на кремниевую подложку и высушивалась при нагревании. Пары 49%-ной плавиковой кислоты использовались для травления оксида кремния на поверхности нк-Si в течение 30 мин. Принимались меры против конденсации плавиковой кислоты на образцах. Были сопоставлены спектры FTIR и ФЛ а) свежесажженных на подложку образцов; б) через 12 дней пребывания на воздухе после приготовления образца; в) через 30 мин после травления парами HF; г) спустя 3 дня после травления парами HF. Показано, что окисление нк-Si кислородом воздуха оканчивается через 2 дня в силу самоограничения. Пики в спектрах ФЛ при 830, 746 и 656 нм приписаны нк-Si размерами 5,0, 4,1 и 3,3 нм соответственно (получено из данных TEM). Диаметр 5,0 нм нк-Si имели сразу после осаждения на подложку, а 12 дней спустя — 4,1 нм, и наконец, после травления парами HF и окисления на воздухе — 3,3 нм. Интенсивность полос ФЛ была самой большой у свежесажженных образцов, втрое ниже — у пребывавших 12 дней на воздухе, а у образцов, протравленных парами HF, интенсивность ФЛ была почти исчезающей; наконец, у окислявшихся 3 дня на воздухе после травления парами HF образцов ФЛ усилилась, но была на порядок ниже, чем у свежесажженных. Свежесажженные нк-Si, согласно FTIR, не содержали кислорода, но их поверхности были пассивированы водородом и содержали группы SiH<sub>2</sub> и SiH<sub>3</sub>. Спустя 12 дней пребывания на воздухе водорода не осталось, а на поверхности образовались группировки (Si–O–Si). Травление парами HF уничтожило оксидную пленку, но восстановило пассивацию водородом. Через 3 дня оксидная пленка появилась вновь, а присутствие атомов водорода на поверхности сильно уменьшилось. Авторы полагают, что после травления парами HF на поверхности образовались P<sub>b</sub>-центры, а последующее окисление поверхности воздухом уменьшило их количество. Образец, окислявшийся 3 дня на воздухе после травления парами HF, имеет на поверхности группы O<sub>3</sub>SiH, что означает внедрение кислорода в связи (Si–Si), прилегавшие к группам SiH. Оксидному слою образца, окислявшемуся на воздухе 3 дня после травления парами HF, приписывается состав SiO<sub>1.9</sub>. Окислением и травлением нк-Si были получены частицы диаметром 1,5 нм, которые имели ФЛ в области 543 нм, но интенсивность ФЛ понизилась на 2 порядка. Уменьшение интенсивности обусловлено, по мнению авторов, не только уменьшением размеров нк-Si, но и увеличением количества P<sub>b</sub>-центров на поверхности нк-Si в  $7 \pm 1$  раз. Это было доказано с помощью ЭПР-спектроскопии.

Для синтеза нк-Si методом холодной плазмы не обязательно использовать моносилан в качестве исходного вещества. В работе [51] нк-Si были получены методом холодной плазмы из смеси  $H_2$  и паров  $SiCl_4$  в газе-носителе Ar. Скорость потока Ar  $200 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , содержание примеси  $SiCl_4$  — 100 ppm. Примесь водорода менялась в пределах 0–5 об.%. Получились нк-Si/H, причем естественное окисление при комнатной температуре поверхности нк-Si/H не затрагивало связи Si–H, которые проявили неожиданную стабильность. ФЛ образцов, полученных при содержании водорода в смеси 0–0,5 об.%, была едва заметна, но сильно возростала при 0,7 об.% водорода и пик интенсивности располагался на 670 нм. С увеличением содержания водорода в смеси >2 об.% максимум ФЛ смещался к 520 нм. Оценка размеров нк-Si/H, полученных методом ТЕМ при концентрации 0,7 об.%  $H_2$ , составила 2,8 нм в диаметре. нк-Si/H, люминесцирующие при 520 нм, после окисления на воздухе в течение 24 часов приобретают ФЛ с максимумом, расположенным на 450 нм. Голубое свечение, по мнению авторов, вызывается оксидной пленкой на поверхности нк-Si/H. Необходимо отметить, что в работе [49] природа голубого свечения связывается с дефектами поверхности нк-Si, возникшими в результате окисления кислородом воздуха, а окисление на воздухе приводит не к красному сдвигу ФЛ, как это было отмечено в работе [5], а к синему.

В работе [52] аргон барботировали через жидкий  $SiBr_4$  и пары  $SiBr_4$  поступали в реакционную зону. Примесь водорода к аргону использовалась в качестве восстановителя. Температура реактора  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Длина волны ФЛ получавшихся нк-Si регулировалась давлением газовой смеси в пределах 2–4 Торр. Например, нк-Si с синей ФЛ получались под давлением 3 Торр. нк-Si собирались на фильтре. Выход реакции 18%. нк-Si с фильтра диспергировались в этаноле при умеренной сонификации. Дисперсия в этаноле была бесцветной, но при облучении УФ 340 нм регистрировалась синяя ФЛ (470 нм).  $SiO_2$  могла образоваться при контакте нк-Si с воздухом. Время жизни ФЛ 2,3 нс. EDS спектры показали наличие в образцах Si и O. Спектр комбинационного рассеяния показал, что нк-Si содержит кристаллический кремний. Спектр FTIR содержал полосы поглощения, характерные для связей (Si–O–Si) и (Si–OH), но связей Si–H обнаружено не было. Авторы полагают, что их образцы нк-Si на поверхности имели оксиды кремния. ФЛ образцов, диспергированных в спирте и запаянных в стеклянном сосуде, были стабильными в течение нескольких месяцев. Интенсивность ФЛ уменьшилась на 20% в первые 14 дней, а затем оставалась постоянной 200 дней. Полученные дисперсии нк-Si в этаноле запаивались в ампулы после добавления в них 10-кратного избытка HF из расчета, что вся масса нк-Si состоит из  $SiO_2$ . Эти ампулы в запаянном состоянии использовались для измерения спектров ФЛ. Квантовый выход ФЛ нк-Si определялся в сравнении с

родамином 6Ж. После травления в HF нк-Si имели средний диаметр 3,4 нм. HRTEM зарегистрировал межплоскостное расстояние 3,1 Å, что соответствует межплоскостному расстоянию (111) кремния. Авторы считают, что свежесинтезированные образцы содержали аморфный кремний. За 2 минуты — время загрузки образца во FTIR-спектрометр — кремний окислялся на воздухе. Полосы поглощения групп (Si–O–Si) отчетливо видны. После травления HF содержание кислорода сильно падало, судя по спектрам EDS. FTIR после травления обнаружил связи Si–H и Si–F, т. е. поверхность нк-Si после травления сменилась с SiO<sub>2</sub> на Si–F и Si–H. Количество нк-Si после травления составляет ~4 об.% от свежеполученных нк-Si. До и после травления нк-Si положения пика ФЛ одинаковы — 470 нм при возбуждении светом с длиной волны 340 нм, но интенсивность ФЛ после травления возросла на 30%. По мнению авторов, синяя ФЛ идет от нк-Si, а не от поверхностных оксидов, как было предложено в работе [51] и не от дефектов поверхности нк-Si, как предлагалось в [49]. При общем давлении газовой смеси менее 2 Торр в ходе синтеза [52] образуются нк-Si, не обладающие ФЛ, но при давлении 2,2 Торр нк-Si люминесцируют зеленовато-желтым светом, а при давлении 3,5 Торр — синим. TEM показал, что нк-Si с зеленовато-желтой ФЛ имеют средний размер 3,9 нм, а с синей — 3,4 нм, т. е. размерный эффект может быть причиной изменения длины волны ФЛ. Надежная пассивация поверхности нк-Si ведет к росту квантового выхода ФЛ. Повышенный квантовый выход ФЛ нк-Si наблюдается при пассивации поверхности органическими лигандами, что, вероятно, связано с эффективной блокировкой Р<sub>b</sub>- центров органическими лигандами.

Методом холодной плазмы в смеси Ar, H<sub>2</sub> и SiH<sub>4</sub> под давлением 1,4 Торр были получены нк-Si/H [53]. Затем поверхность пассивировалась гидросилилированием с помощью октадецена. Квантовый выход ФЛ образца, в спектре ФЛ которого наблюдался пик при 789 нм, был равен 62 ± 11%, но при 765 нм — 46 ± 11%, а при 693 нм — 1,8%. Спустя 8 дней квантовые выходы у всех образцов упали. Пики в спектрах ФЛ сдвинулись в синюю сторону, что объяснено частичным окислением. Авторами сделан вывод о неблагоприятном влиянии окисления нк-Si/H на квантовый выход ФЛ. В этом случае, подобно [49], окисление приводит к синему сдвигу ФЛ, что противоречит работе [5], в которой окисление вызывает красный сдвиг ФЛ.

В статье [54] описан синтез нк-Si/H методом холодной плазмы. В зону плазмы подавалась смесь (Ar+SiH<sub>4</sub>) под давлением 25 Торр. Диаметр частиц нк-Si/H был равен 12,2 нм — эта фракция отбиралась из полидисперсной смеси. Диаметр частиц и их кристалличность определялся TEM. В поток Ar и нк-Si/H вводили струю азота, насыщенного при комнатной температуре 1-гексеном или 1-гексином. Смесь газов и

паров поступала при атмосферном давлении в трубчатую печь, где температура устанавливалась в интервале 250–500 °С. Время пребывания смеси в горячей зоне не более 4 сек. В анализаторах до и после смешения с парами органических лигандов (1-гексена и 1-гексина), реагировавших с поверхностями частиц нк-Si/H в результате реакции гидросилилирования, измерялись так называемые мобильные диаметры, и всегда оказывалось, что мобильный диаметр частиц нк-Si/H во втором анализаторе на 1,5 нм больше, чем в первом, причем тонкие различия этих приращений мобильных диаметров частиц совпадали с длиной алкильных цепей органических лигандов. Когда вместо непредельных углеводородов в реакцию с нк-Si вводились алкиламины, на поверхности нк-Si образовывались связи (Si–N) и выделялся газообразный водород.

Для синтеза в холодной плазме использовалась смесь Ar, SiH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> [55-56]. Размеры частиц контролировались временем пребывания смеси в зоне холодной плазмы (несколько мс), что обеспечивалось потоком газа. Все операции выполнялись в отсутствие кислорода и паров воды. Частицы нк-Si осаждались на фильтре. Затем переносились в сухой органический растворитель, диспергировались ультразвуком. Получалась мутная дисперсия, которая кипятилась с обратным холодильником несколько часов. Реакция нк-Si/H шла 5–10 мин с октадеценом и додеценом в мезитиле или в толуоле. Получался прозрачный золь. FTIR показал, что на поверхности нк-Si/H до гидросилилирования имелись только группы SiH<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>. После гидросилилирования они исчезли и появились алкильные группы. Слабый пик 2086 см<sup>-1</sup> был отнесен к валентным колебаниям (Si–H). У крупных нк-Si группы SiH<sub>3</sub> оставались и после гидросилилирования. Оказалось, что квантовый выход ФЛ образцов с диаметром нк-Si 4,07 нм достигает ~ 70% при длине волны пика 800 нм, но равен нулю при  $\lambda = 700$  нм. ТЕМ показал кристалличность наночастиц кремния. Их средний диаметр составлял ~ 5 нм. Атомно-силовая микроскопия показала величину диаметра частиц 4,07 нм со стандартным отклонением 1,55 нм.

Горячие электроны плазмы очень эффективны для активации органических молекул, и реакции протекают быстро. В плазменном реакторе реакция гидросилилирования протекает за миллисекунды. Реакция гидросилилирования в потоке газов изучалась в работе [57]. Смесь аргона и силана подавалась в первый плазменный реактор, где образовывались нк-Si, покрытые водородом. Поток газа выносил нк-Si во второй плазменный реактор, в который одновременно подавался аргон, насыщенный парами реагента (1-додецена, 1-гексена, 1-гексина, гексана, 1-пентена, гексанола). На выходе второго реактора находился фильтр, захватывавший нк-Si. Пик ФЛ полученных наночастиц лежал около 860 нм при возбуждении светом с длиной волны 390 нм. Синтезированные частицы нк-Si легко давали прозрачные дисперсии в толуоле. Методом



ТЕМ была доказана кристаллическая алмазоподобная структура нк-Si и был определен усредненный диаметр нк-Si — 4,1 нм со стандартным отклонением 0,87 нм. Полученные плазменным методом нк-Si обладали квантовым выходом ФЛ 10%, тогда как гидросилилирование в растворе приводит к величине квантового выхода до 60–70%. FTIR обнаружил группы SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub> и SiH, а ЭПР — значительное количество P<sub>b</sub>-центров. После термической обработки в жидкости квантовый выход достигал ~50%, что свидетельствовало о реорганизации поверхности нк-Si, снижавшей количество P<sub>b</sub>-центров.

В заключение текущего раздела следует упомянуть о получении нк-Si в плазме, возбужденной под воздействием постоянного электрического тока [58]. Смесь силана и аргона (1–5 ppm SiH<sub>4</sub>) под давлением чуть более 1 атм пропускалась сквозь плазму. В результате образовывались нк-Si со средним диаметром 1,6 нм, согласно данным атомно-силовой микроскопии. Размер частиц не превышал 6 нм. При возбуждении светом 360 нм пик спектра ФЛ находится при 420 нм, причем голубое свечение отчетливо заметно невооруженным глазом. При возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405 нм пик ФЛ находится при 511 нм для пленки на подложке, но суспензия того же вещества в октанолу при возбуждении светом 405 нм имеет спектр ФЛ с пиком при 465 нм. Авторы объясняют голубой сдвиг ФЛ реакцией нк-Si с воздухом при подготовке образца к определению спектра ФЛ. При возбуждении светом с длиной волны 457,9 нм измерялось время затухания ФЛ, которое оказалось равным  $\tau = 30$  нс. Это дольше, чем для ФЛ, порожденной излучательной рекомбинацией электрон-дырка на поверхностных состояниях ( $\tau < 1$  нс), но короче, чем при межзонной рекомбинации непрямозонного полупроводника (10–100 мкс). Квантовый выход измерялся по сравнению с 9,10-дифенилантраценом в циклогексане. Он оказался равным 30%.

В литературе описан способ синтеза нанокремния *в холодной плазме и микроволновом реакторе: допирование пленок нк-Si*. Разработка такого подхода обусловлена запросами электронной промышленности, поскольку производство тонкопленочных транзисторов на гибкой полимерной основе возможно только при температурах ниже 200 °С вследствие термической неустойчивости подложки при более высокой температуре. Описанный выше метод холодной плазмы с пассивацией поверхности наночастиц кремния водородом позволяет получать пленки нк-Si:H при более высоких температурах (250–300 °С), когда в качестве сырья используется SiH<sub>4</sub>, а газ-носитель — водород. При температурах около 150 °С пленки получаются пористыми, в них возникают напряжения, подвижность носителей зарядов понижается. Добавление к газу-носителю аргона способствует значительному повышению подвижности носителей заряда в пленках, приготовленных при температурах

в интервале 165–200 °С, но стабильность электрических свойств такой пленки остается низкой.

В работе [59] пленка нк-Si наносилась на стеклянную подложку методом холодной плазмы при температуре подложки 165 °С, давлении газа 0,9 мбар, мощности радиочастотного излучения 15 Вт и межэлектродном расстоянии 4,5 см. Концентрация SiH<sub>4</sub> в газовом потоке была равна 1%, скорость подачи смеси газов-носителей (Ar+H<sub>2</sub>) была постоянной, 100 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>, но соотношение Ar:H<sub>2</sub> менялось. Толщина осаждавшихся пленок была равна ~ 200 нм. Отжиг пленок осуществлялся при температуре 200 °С. Для п-допирования нк-Si к смеси газов добавлялось 7 · 10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup> AsH<sub>3</sub> без аргона. При доле аргона 50% в смеси (Ar+H<sub>2</sub>) скорость образования пленки нк-Si/H оказывается максимальной: она превышает в 2,6 раза скорость образования пленки нк-Si/H в токе чистого водорода. Оптимальные значения газовой смеси (50% Ar) были использованы в дальнейших экспериментах, в ходе которых толщины слоев менялись от 25 до 36 нм. Оказалось, что при толщине слоя кремния 25 нм материал является преимущественно аморфным. Если в чистом водороде с ростом толщины слоев до 150 нм монотонно возрастает доля кристаллической фракции кремния до 70%, то в смеси (Ar+H<sub>2</sub>) доля нк-Si/H достигает 73% при толщине слоя 50 нм, а при толщине слоя 150 нм — 77% и при 360 нм — 79%, но при этом шероховатость пленки быстро растет с толщиной слоя (много быстрее, чем при использовании чистого водорода).

Допированные бором и фосфором нк-Si были получены [60] по отдельности в результате одного и того же процесса в микроволновом реакторе 2,45 ГГц под давлением газа 50–500 мбар и излучаемой мощности 1000–2000 Ватт. Газом-носителем была смесь аргона и водорода, а прекурсором — SiH<sub>4</sub> и B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> или PH<sub>3</sub>. Скорость подачи газа составляла 10000–20000 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>. Средний размер нк-Si мог изменяться заданием условий получения нк-Si, причем стандартное отклонение диаметра частиц составляло 1,3–1,5 нм при логнормальном распределении частиц по размерам. Чистые нк-Si и P-нк-Si (допированные фосфором) были получены со средними размерами частиц в интервале 4,3–45 нм, а B-нк-Si (допированные бором) — 20 нм. Порошки, полученные в микроволновом реакторе, мололись 4 часа в шаровой мельнице, куда загружались в виде суспензии 6 масс.% нк-Si в этаноле. Полученная дисперсия наносилась методом растекания по вращающейся поверхности на гибкую подложку из полиимида, давая пористый слой толщиной 700 нм нк-Si. Оксиды с поверхности нк-Si удалялись погружением в 10% раствор HF на 20 с и последующей промывкой деионизированной водой. Затем слои рекристаллизовались лазерным отжигом в обычной атмосфере. Слой P-

нк-Si до лазерного отжига и после обработки лазерным излучением минимальной удельной мощности ( $40 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ ) имел пористость 60–70%, но после обработки с удельной мощностью  $60 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$  некоторые нк-Si оплавившись, другие спеклись друг с другом. Преимущественный размер частиц достиг 100 нм. После более мощной обработки лазером ( $80$  и  $100 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ ) отдельные зерна достигали 400 нм, имели сферическую форму и оплавленную поверхность вне зависимости от размеров нк-Si до их обработки лазером. Аналогичные результаты были получены для В-нк-Si. Показано, что крупные зерна  $0,2\text{--}2,5 \text{ мкм}$ , получившиеся после лазерного отжига, являются агломератами кристаллов размером  $20\text{--}50 \text{ нм}$ . Оказалось, что концентрация дырок в В-нк-Si,  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , согласуется с концентрацией бора в В-нк-Si ( $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), но концентрация электронов ( $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) в Р-нк-Si на порядок меньше концентрации фосфора ( $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Электропроводность максимально допированных бором и фосфором нк-Si по сравнению с недопированными нк-Si до лазерного отжига повышается на три порядка. Отжиг недопированного образца при мощности облучения  $100 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$  повышает электропроводность с  $10^{-10} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ , допированных — до  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ . Оказалось, что 90% фосфора, введенного в процессе допирования, концентрируются на поверхности частиц Р-нк-Si, а также на границе раздела с  $\text{SiO}_2$ . Бор распределяется по В-нк-Si более равномерно.

Наночастицы кремния, покрытые алкильными лигандами, используются для приготовления дисперсий, потенциально применимых для изготовления электронных устройств с помощью струйных принтеров. Такие частицы нанокремния устойчивы при температурах до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . В работе [61] смесь силана и аргона подавалась в микроволновый реактор и продукты пиролиза силана подвергались гидросилилированию в присутствии 24%-й плавиковой кислоты. Роль растворителя исполняло одно из соединений — н-октен, н-додецен, аллилмеркаптан, аллиламин, — одновременно служивших реактивами, образывавшими лигандное покрытие поверхности нанокремния. Средний размер частиц нанокремния составлял 42 нм при стандартном отклонении 16%. После пребывания на воздухе наночастицы покрывались аморфным слоем нативного оксида толщиной 0,8 нм, который можно было зарегистрировать с помощью EELS.

Наночастицы кремния были получены [62] в газовой фазе из  $\text{SiH}_4$  в микроволновом реакторе низкого давления. После хранения на открытом воздухе наночастицы имели средний диаметр 3,9 нм и были покрыты слоем нативного  $\text{SiO}_x$  толщиной 1–2 нм. Оранжевая ЭЛ нанокремния была видна невооруженным глазом. Пик ЭЛ находился на 740 нм. Пороговое значение электрического напряжения, выше которого появлялась и

усиливалась ЭЛ, было равно 4 В. Авторы полагают, что ЭЛ возникает в нанокремнии под воздействием ионизации, вызванной потоком электронов, идущим от верхнего электрода к подложке, и возникающие электрон-дырочные пары излучательно рекомбинируют.

*Нанокремний в матрицах, отличных от SiO<sub>2</sub>.* Вокруг каждого нк-Si, диспергированного в SiO<sub>2</sub>, имеется переходный слой толщиной около 1 нм (“стрессовый оксид”), который сильно влияет на оптоэлектронные свойства дисперсии. Однако матрица, в которую заключен нанокремний, может состоять из нитрида кремния, а переходный слой может обладать иными свойствами.

Синтез дисперсии методом PECVD из SiH<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> выполнялся в работе [63] при 300 °С и давлении 6 Па. Скорость потока SiH<sub>4</sub> составляла 6 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> — 2 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>. Подложкой для продуктов реакции служила пластина Si (100). Толщина нитрида кремния на подложке была равна 60 нм. Слой отжигался при температурах в интервале 600–900 °С в течение 10 мин методом быстрого отжига. Наибольшая интенсивность ФЛ была у образца, отожженного при 600 °С. Спектр ФЛ в области ~ 750–800 нм имел 5 пиков, а кроме того, имелись пики около 500 и 400 нм. Авторы сделали вывод о формировании кристаллических наночастиц кремния в матрице нитрида кремния в ходе синтеза, так как температура отжига — 600 °С — была недостаточной для преобразования аморфного кремния в кристаллический. Пики в области 750–800 нм принадлежали нк-Si в матрице SiN<sub>x</sub>.

Сопоставляя фотолюминесцентные свойства дисперсий нк-Si в SiN<sub>x</sub>, синтезированных в атмосфере азота и аммиака, авторы работы [64] пришли к выводу о том, что матрица SiN<sub>x</sub> полностью не блокирует P<sub>b</sub>-центры, а присутствие связей Si–H снижает количество последних и приводит к росту интенсивности ФЛ. Присутствие водорода в реакционной смеси позволяет использовать в качестве прекурсора даже хлорсиланы.

Ряд авторов исследовал дисперсии нк-Si в оксид-нитридных матрицах. При использовании N<sub>2</sub>O в качестве реагента для синтеза дисперсии нк-Si в SiO<sub>2</sub> в аморфном прекурсор SiO<sub>x</sub> содержатся атомы азота, которые создают дефекты, активно себя проявляющие в захвате дырок в ловушки и их транспорте, а также в балансе излучательных и безызлучательных процессов. При отжиге SiO<sub>x</sub> даже при температуре 1250 °С часть кремния образует нк-Si, а определенная его доля остается аморфной и связанной с атомами кислорода и азота, возможно, в пограничном слое вокруг нк-Si.

Образцы состава SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> были синтезированы методом PECVD [65] из SiH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O. Продукт реакции наносился на Si (100) слоем толщиной 200–1000 нм. Продукт содержал 10% азота. Были исследованы образцы с содержанием кремния 39, 42, 44 и 46 ат.%, отожженные 1 час при температурах 500–1250 °С. Спектры поглощения рентгеновских

лучей получали с помощью синхротронного излучения. Они показали наличие связей Si–N и Si–Si в матрице SiO<sub>2</sub>. Результатом отжига является уменьшение содержания первых и рост последних. Группы (Si–N) исчезают после отжига при 1000 °C. FTIR показал в свежесозданном слое SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> наличие связей Si–H и N–H помимо Si–O–Si и Si–N, но при нагревании до 1000 °C и выше первые две и последняя исчезают, а интенсивность поглощения Si–O–Si растет. Спектры комбинационного рассеяния продемонстрировали образование аморфного кремния при температурах отжига 650–1000 °C, но при более высоких температурах отжига аморфный кремний не обнаружен.

Было показано [66], что аморфные наночастицы Si в матрице частично окисленного SiN<sub>x</sub> меняют не только интенсивность, но и длину волны ЭЛ в зависимости от приложенного напряжения (свет ЭЛ меняется от красного до желто-зеленого).

PECVD обеспечивает низкую степень агломерации и узкое распределение частиц по размерам. В работе [67] плазма генерировалась в смеси газов 5% SiH<sub>4</sub> и 95% Ar. Размеры и форма наночастиц (агломератов кристаллитов) изучалась методом ТЕМ, а доли кристалличности или аморфности и размеры кристаллитов в агломерате — методом комбинационного рассеяния света. С ростом мощности, вводимой в плазменный реактор, радиус получавшихся поликристаллических наночастиц кремния не менялся и составлял ~3,5 нм, но размер кристаллитов в таком агломерате увеличивался с 0,9 нм до 1,4 нм, а доля кристаллической фазы — с 58% до 84%. Увеличение давления аргона с 34 мТорр до 51 мТорр приводит к росту радиуса наночастиц с 3,5 нм до 4,5 нм, при этом размер кристаллитов в агломератах уменьшается с 1,4 нм до 0,9 нм, а доля кристаллической фракции — с 84% до 69%.

Следует упомянуть *метод лазерно-индуцированной диссоциации моносилана*. К высокоэффективным методам газофазного синтеза относится также лазерно-химический метод [68-69]. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнения. Размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом плотности мощности лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов.

Было показано [70] что посредством пиролиза силана излучением CO<sub>2</sub>-лазера можно получать частицы нк-Si нужных размеров, если тщательно контролировать продолжительность лазерного импульса, сохраняя все остальные параметры процесса постоянными. Электровозбужденная хемилюминесценция (ЭХЛ) намного более чувствительна к поверхностным состояниям наночастиц, чем ФЛ. Оказывается, ширина запрещенной зоны, измеренная электрохимическим методом, шире, чем энергия пика ФЛ, что объясняется участием поверхностных состояний в возбуждении ФЛ.

Нельзя не отметить метод электрохимического травления, который был первым методом получения нк-Si. Обзор методов получения пористых наноструктур кремния с помощью электрохимического травления приведен в [71]. В литературе много статей, посвященных электрохимической анодизации, травлению нк-Si с целью уменьшения их размеров и связанных с практическими применениями нк-Si [72, 73].

Среди методов модифицирования поверхности частиц нк-Si, полученных анодизацией, преобладает гидросилилирование, что естественно, если учитывать пассивацию поверхности нк-Si водородом в процессе электрохимического травления. Например, нк-Si были получены [74] анодным травлением пластины Si (100) n-типа в смеси равных объемов 48%-й HF и этанола с последующим модифицированием поверхности. Полученный пористый кремний подвергался реакции гидросилилирования с 1-ундецином посредством кипячения с обратным холодильником в сухом толуоле. Твердый остаток отфильтровывался, а растворитель и избыток реактива отгонялись в вакууме. Оставалось воскообразное вещество, растворимое в неполярных органических растворителях. ПЭМ, атомносиловая микроскопия и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей показали размер нк-Si  $2,20 \pm 0,04$  нм. ФЛ была изучена на синхротронном пучке в интервале энергии 5,1–23 эВ при температурах 8–300 К. Ниже 150 К наблюдались две полосы в спектре ФЛ: синяя (430 нм) и оранжевая (600 нм). По мнению авторов, первая обусловлена связями (Si=O) и (Si–O–Si), находящимися на поверхности нк-Si. Это следует из того, что синяя полоса ФЛ возникает при энергии возбуждения, превосходящей 8,7 эВ, т. е. выше порога энергии фотоизлучения электронов, захваченных ловушками в SiO<sub>2</sub>. Оранжевая полоса ФЛ исходит от кремниевого ядра нк-Si и возникает в силу размерного эффекта, что хорошо согласуется с диаметром нк-Si, 2,2 нм.

Пористый кремний был получен [75] гальваностатической анодизацией пластины допированного бором кремния (100) в смеси 48% HF :C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 (по объему). Полученный образец сушился в вакууме 15 мин, кипятился с обратным холодильником 2 часа в 5 мл толуола (осушенного натрием) с примесью 0,1 мл 1-ундецена. Образовалась желтая дисперсия нк-Si в толуоле. Затем толуол и избыток 1-ундецена были отогнаны в вакууме. Их остатки были удалены совместным упариванием с 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а затем с 5 мл пентанола до получения воскообразного остатка, который смешивался с ТГФ, DMSO, толуолом и т. п. Эфир показал себя безвредной для клеток, хорошей дисперсионной средой для алкилированных частиц нк-Si. Диаметр нк-Si оказался равным 2,5 нм, а вместе с алкильными лигандами — 5 нм. По мнению авторов статьи, алкилированные нк-Si окисляются, образуя на поверхности слой, ответственный за голубую ФЛ. Они не реагируют с 1 М HCl, хотя и разрушаются в растворе 1 М NaOH. Дисперсия в воде

обладает ярко-оранжевой люминесценцией. Дисперсия в воде получалась предварительным смешением алкилированных нк-Si с ПАВ и последующим разбавлением водой. Авторы отметили, что полученные ими нк-Si, по-видимому, медленно реагируют с водой, образуя на поверхности центры безызлучательной рекомбинации. Токсичность нк-Si не обнаружена. Похожий метод синтеза биомаркеров на основе нк-Si описан в работе [76].

В статье [77] получен ответ на важный вопрос о плотности покрытия поверхности нк-Si углеводородными лигандами. Оказалось, что алкильные лиганды покрывают 50–55% поверхности кремния (111), а при использовании алкенильных лигандов доля покрытия возрастает с увеличением длины углеводородной цепи от 55% для C<sub>12</sub> до 65% для C<sub>18</sub>, т. е. почти до теоретического максимума, достигаемого при покрытии водородными лигандами той же плоскости (111) кристалла кремния.

Авторами описана [78] реакция гидросилилирования поверхности нк-Si/H, при этом указывается, что гидросилилирование имеет то преимущество перед другими методами алкилирования поверхности нк-Si, что не затрагиваются связи (Si–Si): реактив Гриньяра и литий-алкильные реактивы могут разрывать связи (Si–Si) на поверхности нк-Si. Даже реакция со спиртами может приводить к разрыву связей (Si–Si) с образованием связей Si–H и Si–OR.

Алкилирование нк-Si/H с помощью алкиллития продемонстрировано в работе [79]. Нанопористый кремний, П-Si/H, был получен электрохимическим травлением кремниевой монокристаллической пластинки, допированной бором. Удаление П-Si/H с поверхности пластины проводилось ультразвуком в гексане, в результате чего образовался коричневый золь, из которого удалялся гексан, а к осадку добавлялся сухой дегазированный гексан, и в нем осадок редиспергировался ультразвуком. К дисперсии добавлялся бром, замещавший водород на поверхности полученных нк-Si/H. Реакция проводилась в токе аргона при кипячении с обратным холодильником до обесцвечивания смеси. Вакуумной линией отсасывался избыток летучих веществ, а смесь вновь нагревалась с обратным холодильником 4 часа. Затем коричневая дисперсия охлаждалась до 25 °С. Наночастицы нк-Si/ДМАП были получены реакцией нк-Si/Br с 3-(диметиламино)пропилитием (ДМАП) в сухом гексане при 0°С в течение 6 часов. Частицы нк-Si/ДМАП экстрагировались из гексана водой, а бромид лития удалялся диализом. Размеры получившихся частиц нк-Si/ДМАП находились в пределах 10–50 нм, а максимум полосы спектра фотолюминесценции — в области 300 нм. ИК-спектры не обнаружили поглощения в областях, присущих связям (Si–O), Si–OH и SiH<sub>x</sub>, т. е. атомы водорода были замещены без следов загрязнения кислородом. Этот результат был подтвержден <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и

$^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектроскопией. нк-Si стабильны более года и применимы в биологии и медицине.

### 1.3. Химические методы синтеза

#### 1.3.1. Нанокремний, полученный из монооксида кремния.

Монооксид кремния SiO устойчив в газообразном состоянии выше 1000 °C. При быстром охлаждении он конденсируется в аморфный продукт светло-коричневого цвета. При старении и отжигах распадается на SiO<sub>2</sub> и кластеры кремния, содержащие до 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> парамагнитных центров. Таким образом, синтез нанокремния основан на реакции диспропорционирования монооксида кремния при нагревании:



В процессе синтеза продукт реакции подвергается травлению в концентрированной фтористоводородной кислоте для удаления SiO<sub>2</sub>, образующегося при нагревании SiO<sub>x</sub>. По окончании процесса травления, нк-Si промывают метанолом и дистиллированной водой для прекращения процесса травления и удаления HF. Тонкие свежеприготовленные слои SiO являются самостоятельной фазой. Она стабильна до 300 °C. В интервале температур 400–800 °C образуются кластеры аморфного кремния, а в пределах 800–900 °C начинается кристаллизация кремния. С ростом температуры отжига 1000–1100 °C растут размеры нк-Si. С поверхностью наночастиц кремния соприкасаются как SiO, так и SiO<sub>2</sub> [80].

Отжиг SiO<sub>x</sub> при 500–900 °C [81] дает кластеры аморфного кремния в SiO<sub>2</sub>, а при 1000 °C — нк-Si с некоторой долей аморфного кремния. Интенсивность ФЛ, исходящей от кластеров аморфного кремния в SiO<sub>2</sub>, в образцах, отожженных при 700 °C, в 5–10 раз выше, чем в образцах, отожженных при 1000 °C и содержащих нк-Si. Начальная стадия формирования кластеров кремния в SiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) исследована в работе [82].

Авторами обсуждаются возможные парамагнитные дефекты в нк-Si, изученные методом ЭПР [83]. На подложку Si (100) послойно наносились слои SiO и SiO<sub>2</sub> толщиной 2 и 4 нм соответственно: всего 45 пар. Общая толщина образца достигала 270 нм. Затем образцы отжигались при 1100 °C в атмосфере азота, в результате чего образовывались нк-Si диаметром около 2 нм в виде дисперсии в SiO<sub>2</sub> (по результатам ТЕМ). P<sub>b</sub> парамагнитные центры — это группы (Si<sub>3</sub> ≡ Si•) на границе раздела (111)Si/SiO<sub>2</sub>, но возможно и на (110)Si/SiO<sub>2</sub>. P<sub>b0</sub>- и P<sub>b1</sub>-парамагнитные центры — это те же группы, что и P<sub>b</sub>, но на границе раздела (100)Si/SiO<sub>2</sub>. D-парамагнитный центр — это та же группа (Si<sub>3</sub> ≡ Si•), но расположенная не на поверхности кристалла, а на поверхности аморфной частицы кремния. В SiO<sub>2</sub> наблюдались дефекты: E' — это группы (O<sub>3</sub> ≡ Si•), типичные для



аморфного  $\text{SiO}_2$ , и EX — это кластер, состоящий из четырех атомов кислорода, причем каждый из них имеет связь с тремя атомами кремния, один электрон делокализован по всем кислородным атомам. Особенно много было обнаружено  $P_b$  и D дефектов.

Как упоминалось выше, связи  $\text{Si}=\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{O}$  существуют на границе раздела нк-Si/ $\text{SiO}_2$  и существенно уменьшают ширину запрещенной зоны, создавая локальные состояния и примесные уровни внутри запрещенной зоны, что приводит к сдвигам пиков ФЛ в сторону меньших энергий, чем ожидается от квантового размерного эффекта. Были получены [84] образцы двух типов: 1) 50 пар слоев  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  с толщиной слоев  $\text{SiO}_x$  4 нм; 2) однослойная пленка  $\text{SiO}_x$ , толщиной 4 нм. Слои наносились на подложку Si (100) при комнатной температуре пучком ионов  $\text{Ar}^+$ . Контроль над составом  $\text{SiO}_x$  велся с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Образцы отжигались при 1100 °C в азоте. Некоторые образцы дополнительно отжигались 1 час в потоке водорода при 650 °C для блокирования  $P_b$ -центров. Согласно данным ПЭМ, нк-Si имели средний диаметр  $3,79 \pm 0,95$  нм. Плотность нк-Si составляла  $3,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Пик ФЛ гидрированных многослойных образцов сдвигается в синюю область с ростом величины  $x$  в  $\text{SiO}_x$ , т. е. с уменьшением размеров нк-Si. При 77 К спектр катодолюминесценции (КЛ) содержал 2 пика ~1,66 эВ (750 нм) и 2,18 эВ (570 нм) при  $x = 1,0$ . Первый назван низкоэнергетическим (НЭ), а второй — высокоэнергетическим (ВЭ). Отжиг в водороде приводит к сильному увеличению отношения сигнал/шум, что можно объяснить блокированием  $P_b$ -центров. У многослойных неотожженных образцов КЛ не наблюдалась.

Изменение состава  $\text{SiO}_x$  с  $x = 1,0$  до  $x = 1,8$  приводит к сдвигу в спектрах КЛ: ВЭ с 2,18 до 2,64 эВ, а НЭ с 1,66 до 2,16 эВ при этом сдвиг в КЛ вдвое больше, чем в ФЛ. Эти изменения наблюдались как у гидрогенизованных образцов, так и не отжигавшихся в водороде. Интегральная интенсивность ФЛ имеет максимум при составе  $\text{SiO}_x$  ( $x = 1,2$ ) как у отожженных в водороде образцов, так и в нем не отжигавшихся. Однако в спектрах КЛ наблюдается постоянный рост интенсивности с ростом величины  $x$  от 1,0 до 1,8 у гидрогенизованных образцов (у негидрогенизованных образцов интенсивность НЭ и ВЭ полос меняется незначительно). Авторы полагают, что квантовые эффективности КЛ выше, чем ФЛ для нк-Si малых размеров, потому что их доля меньше при больших  $x$ , и высокая эффективность приводит к большей интенсивности КЛ в сравнении с ФЛ при больших  $x$ , несмотря на сокращение количества нк-Si в образцах. Вид спектров КЛ при 300 К совсем иной. Сильная полоса появляется при 2,70 эВ (460 нм), причем ее положение почти не зависит от величины  $x$ . Эта полоса объяснена авторами локализованными дефектами на границе раздела нк-Si/ $\text{SiO}_2$ .

Диспропорционирование SiO [85] на Si и SiO<sub>2</sub> и формирование аморфных частиц кремния или нк-Si возможно не только при высоких температурах, но и при низких, в луче лазера с длиной волны излучения 325, 532 и 1064 нм. Оптимальное время облучения 5–10 с, усредненные размеры частиц тем больше, чем меньше длина волны лазерного излучения и выше его мощность.

Авторами [86] изучено влияние температуры отжига в диапазоне от 25 °С до 950 °С на оптические свойства нанокремния, полученного из монооксида кремния. Обнаружено, что частицы нк-Si способны флуоресцировать в спектральном интервале от 790 нм до 900 нм. Характеристики ФЛ практически не меняются в течение 10 месяцев от момента стабилизации наночастиц кремния гидросилилированием их поверхности 1-октадеценом. Твердые образцы нк-Si с привитым 1-октадеценом стабильны на воздухе при нагреве до 220 °С. Отмечен синий сдвиг края фундаментального поглощения образцов синтезированных при 25, 200 и 300 °С по отношению к монокристаллическому кремнию. Пик ФЛ сдвигается в сторону больших длин волн с ростом температуры синтеза наночастиц. Квантовый выход ФЛ растет при увеличении температуры отжига и достигает максимума в 12% для отжига при 950 °С.

Наночастицы типа ядро-оболочка Si/SiO<sub>x</sub> (нк-Si/SiO<sub>x</sub>), обладающие яркой фотолюминесценцией в красной и инфракрасной областях спектра, были получены [87] трехстадийным синтезом на основе термического диспропорционирования микродисперсий SiO. Анализ структуры и спектральных свойств материала осуществлялся на всех стадиях процесса (начиная от исходных микрочастиц SiO и до частиц Si/SiO<sub>x</sub>) различными методами: спектроскопия комбинационного рассеяния света, фотолюминесценция и ЭПР, электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Термический отжиг на первой стадии приводит к образованию аморфно-кристаллической нанофазы в матрице SiO<sub>2</sub> также как и к генерации парамагнитных P<sub>b</sub> центров с концентрацией до 4,0 × 10<sup>18</sup> частиц/г. При температуре отжига 900 °С происходит быстрый рост размеров наночастиц с одновременным ростом концентрации P<sub>b</sub> центров. Отделение SiO<sub>2</sub> от отожженных образцов травлением в HF (вторая стадия) стимулирует дальнейшую кристаллизацию аморфно-кристаллического ядра. Это обусловлено релаксацией напряжений внутри кремниевого ядра при удалении матрицы SiO<sub>2</sub>. Функционализация поверхности наночастиц (третья стадия) приводит к образованию наночастиц типа ядро-оболочка Si/SiO<sub>x</sub> с яркой фотолюминесценцией в красной и инфракрасной областях спектра. Средний размер кристаллического Si увеличивается от 4,7 до 11,1 нм при увеличении температуры на первой стадии с 350 °С до 1100 °С. При относительно низкой температуре T<sub>отж</sub> = 350 °С, в основном образуются

наночастицы с монокристаллическим ядром. При  $T_{\text{отж}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается большое число поликристаллических наночастиц кремния. Авторы обнаружили, что ПЭМ изображения демонстрируют существование монокристаллических наночастиц Si существенно иного контраста по сравнению с обычными наночастицами. Этот факт объясняется образованием массивного кремния с высоким контрастом и плоских Si нанокристаллов (2D), образующихся при отжиге SiO. Наноструктуры с пониженным контрастом на ТЭМ изображениях доминируют при низких температурах отжига ( $T_{\text{отж}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

*Влияние температуры синтеза нк-Si из монооксида на оптические свойства нанокремния* детально исследовалось в работах Дорофеева. Так в [88] развита методика получения нк-Si из порошков SiO при температурах от  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  и последующего гидросилилирования поверхности наночастиц в течение времени, не превосходящего 10 минут. Выход наночастиц, способных к яркой фотолюминесценции в красной области спектра, реализованный при использовании этой методики, составляет  $\sim 16\%$  от теоретического. Фотолюминесценция наночастиц является стабильной в течение длительного времени с момента гидросилилирования их поверхности. Методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлена устойчивость частиц в атмосфере воздуха до  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Данные ПЭМ свидетельствуют о том, что ядра полученных наночастиц состоят из кристаллического кремния, максимальный размер которых не превышает 5 нм. Методом анализа малоуглового рассеяния рентгеновских лучей определены функции плотности распределения по размерам частиц, синтезированных при нагревании монооксида кремния до  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Предложенный метод может быть использован для получения нк-Si, обладающего яркой устойчивой люминесценцией в массовых количествах.

Нанокристаллы кремния (нк-Si) были синтезированы [89] из порошка монооксида кремния SiO, предварительно измельченного до размеров частиц  $\sim 100 \text{ мкм}$ . Измельченный порошок SiO в корундовом тигле с крышкой подвергался нагреву от комнатной температуры до  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере в течение 2–4 часов. При этом происходит процесс диспропорционирования монооксида кремния:



Обычно порция порошка, подвергавшаяся нагреву, составляла 2 грамма. Затем продукты реакции в течение 20 минут подвергали травлению в концентрированной плавиковой кислоте (HF, 49 масс.%) для того, чтобы удалить SiO<sub>2</sub>, образовавшийся при нагреве исходного порошка. Процесс травления происходил в условиях нагрева до  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  и

перемешивания в ультразвуковой ванне. В конце процесса травления образовавшиеся наночастицы кремния промывали дистиллированной водой для остановки травления и удаления из раствора HF. Затем промывали метанолом для удаления воды и гексаном для удаления метанола. Полученные частицы нк-Si гидрофобны, поскольку их поверхность пассивирована атомами водорода. Поэтому в воде и в метаноле эти частицы собираются в агломераты, которые осаждали центрифугированием при 2000g в течение 5 минут.

Процедура термически-инициированного гидросилилирования поверхности наночастиц кремния, насыщенной связями (Si-H), заключается в том, что при достаточно высокой температуре (облучении ультрафиолетом или под воздействием катализатора) некоторые Si-H связи разрываются:  $\text{Si-H} \rightarrow \text{Si}\cdot + \text{H}\cdot$ . Впоследствии оборванные связи могут взаимодействовать с алкенами, имеющими концевые двойные связи. В качестве органических молекул с концевой двойной связью использовали 1-октадецен. Наночастицы кремния, собранные после центрифугирования, помещали в кварцевую пробирку, в которую добавляли 1-октадецен (4 мл). Пробирку нагревали до температуры кипения 1-октадецена (315 °C) и выдерживали при этой температуре 5 минут. Кипение 1-октадецена обеспечивало интенсивное перемешивание первоначально нерастворимых частиц. После первой минуты гидросилилирования первоначально мутный раствор становится прозрачным и приобретает красно-коричневый цвет. При завершении процесса реакцию массу разбавляли в 2 раза хлороформом для предотвращения расслаивания жидкой фазы. Разбавленную реакцию массу центрифугировали для удаления непрореагировавшего SiO. Получившийся после центрифугирования раствор разбавляли метанолом. Образующиеся при этом агломераты осаждали центрифугированием. Осажденные нк-Si промывали метанолом, высушивали и затем диспергировали в одном из растворителей, таких, как толуол, хлороформ или гексан. С каждым из этих растворителей полученные наночастицы образуют устойчивый золь.

Гидросилилирование поверхности нк-Si приводит к существенному увеличению интенсивности фотолюминесценции. Методика, используемая в работе [89], отличается от подобной процедуры, описанной в работах [90, 91] более высокой температурой, при которой проводилось гидросилилирование, и существенно более коротким временем: 5 минут вместо 3 и 48 часов, соответственно. В работах [90] и [91] при диспергировании функционализированных частиц нанокремния использовались различные растворители, что приводит к увеличению времени и понижению температуры реакции гидросилилирования. Отмечается, что ФЛ нестабилизированного нанокремния заметно падает в этаноле и в других спиртах, а также в воде, по сравнению, например, с толуолом. Авторы [90] объясняют быструю деградацию ФЛ в спиртах более высокой

растворимостью кислорода и воды в спиртах по сравнению с толуолом, но не исключают, что спирты сами по себе могут быть вовлечены в реакции, тушащие ФЛ. Алкилирование нанокремния в толуоле приводит к стабильной ФЛ в течение 60 дней. В работе [91] усиление ФЛ связывают с эффективным элиминированием безызлучательных дефектов с поверхности наночастиц кремния при алкилировании нанокремния.

### 1.3.2. Восстановление диоксида кремния силицидом магния

В работе [92] предложен новый способ синтеза нанокристаллического кремния, обладающего яркой устойчивой фотолюминесценцией в сине-зеленой области спектра. Нанокристаллы кремния были синтезированы из порошка силицида магния,  $Mg_2Si$ , предварительно измельченного до размеров частиц  $\sim 100$  мкм, и аэросила АС-200. Указанный результат достигается за счет того, что используется следующая реакция спекания при температуре  $\sim 800$  К тонкоизмельченного силицида магния и аэросила АС-200 для получения нанокристаллического кремния:



с последующим растворением и вымыванием оксида магния в подкисленном водном растворе. Образование нанокристаллического кремния происходит в толще кристаллов, образующихся при спекании силицида магния и аэросила, аналогично распаду твердых растворов, что эффективно защищает нанокристаллический кремний от окисления воздухом. Сразу после отжига можно наблюдать люминесценцию полученного нанокремния при воздействии УФ-излучения. Для стабилизации поверхности нанокристаллов кремния отожженную смесь в тефлоновом стакане заливают концентрированной плавиковой кислотой, слегка подогревают и помещают в ультразвуковую ванну для интенсификации травления. После растворения побочных продуктов при 313 К твердые частицы осаждают центрифугированием и промывают 2 раза этанолом и 1 раз толуолом. Полученный люминесцирующий осадок взмучивают в толуоле и переносят в кварцевую пробирку, содержащую октадецен. Пробирку нагревали до 473 К для полного испарения толуола. Кипение 1-октадецена обеспечивало интенсивное перемешивание первоначально нерастворимых частиц, еще раз взмучивали в ультразвуковой ванне и быстро нагревали до температуры кипения октадецена ( $\sim 650$  К). При этом в течение 30 с наблюдалось потемнение взвеси и значительное усиление яркости люминесценции. Смесь кипятили в течение 5 мин. После охлаждения разбавляли хлороформом для уменьшения вязкости и отделяли осадок центрифугированием. Нанокристаллический кремний очищали осаждением этанолом и растворением в

трихлорметане. Основу нанокolloидного раствора составляют наночастицы кремния. Полученная при коагуляции коллоидного раствора кремниевая нанопудра в зависимости от режимов реакции может состоять из частиц с размером до нескольких нанометров в диаметре. Наночастицы кремния с размером менее 7 нм имеют интенсивную собственную люминесценцию в оранжево-красной области, причем положение пика люминесценции зависит от размера частицы. Гидросилилирование поверхности нк-Si приводит к существенному увеличению интенсивности фотолюминесценции.

#### 1.3.4. Синтезы нанокремния в растворах.

Обычно синтезируют нк-Si, исходя либо из галогенидов кремния, либо солей Цинтля, содержащих кремний. Синтез нк-Si из солей Цинтля очень хорош для получения допированных образцов нк-Si [93]. Например, можно получить нк-Si, допированный марганцем. Этот образец обладает магнитными свойствами, присущими соединениям марганца, и ФЛ, характерной для нк-Si:



Доказано, что 5% Mn входит в состав нк-Si. Нанокремний с частицами диаметром 30–500 нм получены [94] экзотермической самоподдерживающейся реакцией силицидов магния или кальция с  $\text{SiI}_4$ , инициируемой каплей спирта. Смесь самовоспламеняется на воздухе из-за выделения и самовозгорания силана. Соли Цинтля в качестве исходных веществ для синтезов нк-Si используются в работе [95]. Например, 100 мл N,N-диметилформамида (DMF) были добавлены к 0,1 г (2 ммоль)  $\text{Na}_4\text{Si}$  в трехгорлой колбе и нагревались с обратным холодильником до образования черной суспензии. Затем добавлялись 0,2 г (2 ммоль)  $\text{NH}_4\text{Br}$  и смесь перемешивалась 48 часов, образовав коричневую дисперсию. Смесь охлаждалась, черный осадок отделялся, к дисперсии добавлялись 40 мкл 0,072 М раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и 2 мл октена. Раствор перемешивался 12 часов, и растворитель удалялся испарением в вакууме. Полученный продукт растворялся в хлороформе, и раствор очищался экстракцией водно-гексановой смесью для удаления примесей —  $\text{NaBr}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и избытка  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Гексановая фракция центрифугировалась, превратившись в прозрачную, желтую дисперсию. Гексан можно из дисперсии удалить, получив светло-желтое твердое вещество, диспергируемое в гексане, этаноле или хлороформе. Согласно ПЭМ диаметр нк-Si равен в среднем  $3,9 \pm 1,3$  нм. Спектры ФЛ в гексане и воде (в присутствии ПАВа) имеют полосы на одной длине волны (~ 435 нм) с одинаковыми полуширинами пиков, но квантовый выход в воде был вдвое меньше, чем в

гексане. В этой же серии экспериментов [96] реакция гидросилилирования проводилась не только с октенем, но и с пропаргиламином, в результате чего получались гидрофильные нк-Si. Спектры фотолуминесценции, полученные в водной дисперсии, имели максимумы в области 460–470 нм. Частицы нк-Si с фотолуминесценцией в зеленой области спектра готовились так, чтобы размеры нк-Si были больше, чем размеры частиц, синтез которых описан выше. Для этого растворитель, в котором взаимодействовали  $\text{Na}_4\text{Si}$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$ , менялся на высококипящий диоктиловый эфир и смесь нагревалась при температуре 180 °С 2 дня. Чёрный осадок отделялся, травился 10% водным раствором плавиковой кислоты 10 минут и получившаяся дисперсия нк-Si отфильтровывалась. К ней добавлялась 50 мл диоктилового эфира. Далее следовала реакция гидросилилирования.

Соли Цинтля могут реагировать с  $\text{SiCl}_4$ , давая нк-Si. Например, [97] к 100 мл глина добавлялись 200 мг  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , 1,2 мл  $\text{SiCl}_4$ , смесь кипятили с обратным холодильником 2 дня под аргоном, охлаждали и растворитель с избытком  $\text{SiCl}_4$  удаляли в вакууме. К остатку добавлялся сухой глинистый, 2,6 мл раствора  $\text{LiAlH}_4$  в ТГФ при 0 °С. Смесь перемешивалась на ледяной бане при 0 °С и оставлялась для нагрева до комнатной температуры. Затем добавлялись 7,4 мл 1,4 М раствора  $\text{CH}_3\text{Li}$  в диэтиловом эфире. Смесь перемешивалась 1 день, далее растворитель удалялся. Для удаления солей остаток промывался 1 М раствором  $\text{HCl}$  в воде, нк-Si экстрагировались гексаном. Гексановый раствор 10 раз промывался водой. Гексановый слой был прозрачен и бесцветен. Гексан был удален упариванием, давая маслянистый остаток нк-Si. FTIR показал, что часть Si–H связей, которые были зарегистрированы, гидролизировались до (Si–O–Si). Интенсивность люминесценции убывает при возбуждении светом с длинами волн 280, 300, 320, 340 нм, причем одновременно максимум полосы ФЛ сдвигается в красную сторону: 330, 350, 365, 375 нм соответственно. Это позволяет предположить, что излучение исходит от дефектов  $\text{SiO}_2$ .

Галогениды кремния предпочитают восстанавливать литийалюминийгидридом в силу того, что получаемые нк-Si, поверхность которых покрыта атомами водорода, легко гидросилилировать для модифицирования поверхности нк-Si алкильными лигандами — наиболее прочно связанными с кремнием в сравнении с другими лигандами. Однако попытка воспроизвести синтез нк-Si, описанный в [98, 99], привела к вспышке силана [100], который синтезируется взаимодействием  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{LiAlH}_4$ . Тем не менее, получающиеся нк-Si, пассивированные водородом, имеют размеры 1,8–10 нм, а их спектры ФЛ, по мнению авторов, свидетельствуют о том, что ФЛ исходит из поверхностного слоя нк-Si, а не из слоя оксида кремния, покрывшего нк-Si при контакте с воздухом.

Восстановление галогенидов кремния литийалюминийгидридом обычно проводится в мицеллах, которые тормозят рост нк-Si, уменьшая размеры нк-Si и их разброс по размерам. В качестве поверхностно-активного вещества часто используется тетраоктиламмоний бромид (ТОАВ). Так в работах [101,102] в атмосфере азота к смеси  $\text{SiCl}_4$ , толуола и ТОАВ по каплям добавлялся 1 М раствор  $\text{LiAlH}_4$  в ТГФ в двукратном избытке. Смесь перемешивалась 3 часа, после чего добавили сухой метанол для удаления избытка восстановителя. Раствор становился прозрачным. К смеси добавляли катализатор —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  — в изопропанол и либо 1-гептен, либо аллиламин. Смеси перемешивались еще 3 часа. Затем образцы вынимали из сухой камеры и к золю нк-Si, модифицированных 1-гептеном, добавляли гексан, который затем промывался диметилформамидом трижды. нк-Si переходили в гексановую фракцию. Из смеси, содержащей нк-Si с аллиламином, растворитель удалялся на роторном испарителе, оставляя белый порошок, где преобладал ТОАВ. К нему добавляли воду, которая диспергировала нк-Si, но не ТОАВ, поэтому последний отфильтровывали. Средний размер получившихся нк-Si, пассивированных 1-гептеном, оказался равным  $1,8 \pm 0,2$  нм. Пик в спектре ФЛ при 335 нм авторы объясняют только действием размерного эффекта.

Аналогичные условия синтеза нк-Si с пассивацией гептиловыми лигандами [103] давали те же средние размеры нк-Si  $1,8 \pm 0,2$  нм, т. е. воспроизводимость оказалась очень хорошей. Особо подчеркивается [104, 105], что добавление раствора  $\text{LiAlH}_4$  по каплям в течение 5 минут ведет к монодисперсным нк-Si/H (1–2 нм), но если добавить весь раствор сразу, то получаются полидисперсные нк-Si/H (1–7 нм с максимумом распределения частиц по размерам в области 3 нм), как определено ТЕМ. HRTEM отчетливо продемонстрировал кристаллическую структуру нк-Si/H. Различие двух вариантов сводится к концентрации Si (0): в монодисперсном состоянии она всегда низкая, а в полидисперсном — максимальная в начале восстановления. Спектры ФЛ нк-Si с поверхностью, модифицированной аллиламином, имели пики в области 460 и 470 нм при возбуждении ультрафиолетом с длинами волн 300 и 400 нм, соответственно. Авторы считают, что пассивация нк-Si алкильными лигандами ведет к диполь-разрешенным прямым переходам и, как следствие, к синей ФЛ при высоких скоростях рекомбинации ( $10^{-8}$ – $10^{-9}$  с) для нк-Si размером 1–2 нм. Измеренное время затухания ФЛ оказалось равным 4 нс.

Тот же вывод сделан другой группой авторов [106-108]. ТОАВ был диспергирован в сухом деаэрированном толуоле посредством сонификации. К смеси добавили  $\text{SiCl}_4$  и вновь смесь сонифицировали для гомогенизации. Только после этого внесли раствор  $\text{LiAlH}_4$  в ТГФ с последующей сонификацией дисперсии. Избыток гидрида был удален



метанолом. В реакционную среду, без ее разделения на жидкую и твердую фракции, был добавлен 1-додецен и раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  в метаноле. Смесь сонифицировалась, и растворитель отгонялся. нк-Si/ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  экстрагировался гексаном. Избыток 1-додецена удалялся диализом. Аналогично проводились синтезы с 1-деценом, 1-тетрадеценом и 1-гексадеценом. Согласно ТЕМ, средний размер частиц был равен  $1,57 \pm 0,21$  нм, но доказательств кристалличности нк-Si/ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  в статье нет. FTIR обнаружил в нк-Si/ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , где  $n = 10$ , некоторое количество связей (Si-O), которые отсутствуют в наночастицах с  $n = 12, 14, 16$ . Рентгеновская электронная спектроскопия подтвердила эти данные. Было также показано, что покрытие алкилами поверхности наночастиц составляет ~50%.

Спектры ФЛ с лигандами разной длины углеводородной цепи [107] имеют пики в интервале 308–322 нм при возбуждении ультрафиолетом с длиной волны 280 нм, причем длина волны ФЛ не зависит от длины цепи алкильного лиганда. Квантовый выход ФЛ уменьшается с 23% до 13% в ряду лигандов гексадецил → децил, что свидетельствует о взаимодействии кремниевых наночастиц, окруженных короткими лигандами, с растворителем, а это снижает квантовый выход ФЛ. Были измерены времена жизни двух возбужденных состояний наночастиц кремния:  $4,0 \pm 0,1$  нс и  $0,75 \pm 0,15$  нс. Эти величины, по мнению авторов статьи, свидетельствуют о прямозонных переходах в полученных частицах нк-Si.

По той же методике [106] был выполнен синтез нанокремния с аллиламином, гексил-5-ен-1-амином и ундецил-10-ен-1-амином вместо 1-децена и родственных ему соединений, рассмотренных выше. Методом ТЕМ определили диаметр частиц нанокремния —  $1,57 \pm 0,24$  нм с любым из трех аминных лигандов. Однако подтверждения кристалличности нет. Вопрос о возможной аморфности нанокремния остался открытым. Максимумы кривых оптического поглощения наночастиц кремния с алкиламинными лигандами сдвинуты в красную сторону по сравнению со спектрами нк-Si, защищенных алкильными лигандами. Так же, как у частиц с алкильными лигандами наблюдается тем меньшее содержание кислорода на поверхности нанокремния, чем длиннее лиганд, а потому красный сдвиг кривых оптического поглощения уменьшается с ростом длины лиганда. Ширина запрещенной зоны оценивалась на отдельно взятых наночастицах кремния методом сканирующей туннельной спектроскопии. Для 60% измеренных частиц ее величина лежала в интервале 4–5 эВ, а для 40% — в области 3–3,75 эВ. Эти значения согласуются с теми, которые получаются из спектров оптического поглощения. Спектры ФЛ содержат пики в интервале 350–600 нм при возбуждении светом с длинами волн 280–460 нм.

Квантовый выход ФЛ не зависит от длины лигандов и равен  $\sim 12\%$  при  $pH=7,5$ . Времена жизни фотовозбужденного состояния наночастиц кремния не превышает 5 нс, т. е., по мнению авторов, полученные в этих работах [106-108] наночастицы обладают свойствами прямозонного проводника.

Если на поверхности нк-Si разместить в качестве лигандов полиэтиленгликоль (ПЭГ), то такие нк-Si дают устойчивые дисперсии как в воде, так и в органических растворителях. В сухой камере [109] 1,5 г тетра-н-октиламмоний бромида было добавлено к 100 мл толуола и смесь перемешивалась 5 мин. К ней было добавлено 100 мкл  $SiCl_4$  и смесь перемешивалась 1 час. 2 мл одномолярного раствора  $LiAlH_4$  в ТГФ были медленно добавлены к смеси и смесь перемешивалась 3 часа. Затем были добавлены 20 мл метанола, 5 мг  $H_2PtCl_6$  в качестве катализатора и ПЭГ-алкен в количестве 500 мг и смесь перемешивалась 3 часа. Получившиеся наночастицы были экстрагированы водой при сонификации и непрореагировавший ПЭГ-алкен был удален диализом.

Процесс взаимодействия с кислородом на поверхности нк-Si, пассивированных алкилами изучен в работе [110]. Все операции выполнялись в сухой камере, наполненной азотом.  $SiBr_4$  растворялся либо в безводном толуоле с примесью тетраоктиламмоний бромида или в безводном гексане с примесью  $C_{12}E_5$  (монододециловый эфир пентаэтиленгликоля). Восстановление производилось алюмогидридом лития, в результате чего поверхность нк-Si была покрыта атомами водорода. Гидросилилирование нк-Si велось в изопропанолe в присутствии катализатора —  $H_2PtCl_6$  — и либо аллиламина, либо 1,5-гексадиена. нк-Si с органическими лигандами разделялись на фракции. Сначала выпаривался растворитель, затем добавлялся гексан, и для гомогенизации дисперсия подвергалась сонификации. Смесь в делительной воронке промывалась N-метилформамидом три раза. Органический слой промывался водой 3 раза. Органический слой концентрировался, давая нк-Si с органическими лигандами на поверхности. Кроме алкеновых лигандов были использованы аминные и диоловые. Согласно ТЕМ средние размеры нк-Si составляли  $3,7 \pm 0,9$  нм (с аминными лигандами), 3,6 нм (с алкеновыми) и 3,4 нм (с диоловыми). FTIR содержал полосы поглощения в интервале  $1080-1125\text{ см}^{-1}$ , что означало наличие связей (Si-O), которые могли появиться во время промывания органической фракции водой. Тем не менее, особенно отчетливо полосы поглощения связей (Si-O) зарегистрированы в нк-Si с аминными лигандами, об обработке водой которых не упоминается. Этот пример лишний раз напоминает о сложностях, которые сопутствуют синтезу нк-Si.

Соли Цинтля исходного состава  $Na_4Si_4$ ,  $Rb_7NaSi_8$  и  $Al_2Si_{17}$  (A= K, Rb, Cs), были использованы [111] в качестве прекурсоров для синтеза наночастиц кремния (нк-Si).

Авторами дана характеристика метода и выполнено сравнение выходов нк-Si, синтезированных из  $\text{Na}_4\text{Si}_4$ ,  $\text{Rb}_7\text{NaSi}_8$  и  $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Соли Цинтля  $\text{Na}_4\text{Si}_4$  и  $\text{Rb}_7\text{NaSi}_8$  состоят из анионных тетраэдров кремния, стабилизированных катионами. Предполагалось, что соли Цинтля типа  $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), которые содержат  $[\text{Si}_9]^{4-}$  и  $[\text{Si}_4]^{4-}$  кластеры, являются более растворимыми из-за низкой плотности заряда  $[\text{Si}_9]^{4-}$  кластера, чем соли Цинтля типа  $\text{A}_4\text{Si}_4$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), которые содержат только  $[\text{Si}_4]^{4-}$  кластеры. Соли Цинтля подвергают взаимодействию с  $\text{NH}_4\text{Br}$  в диметилформамиде (ДМФ), а затем стабилизируют аллиламином. Полученные нк-Si характеризовались с помощью ПЭМ, EDX, спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (УФ - вид) и ФЛ спектроскопии. Кроме того, содержание Si характеризовалось масс-спектрометрией индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS), чтобы оценить, привела ли реакция соли Цинтля, содержащей кластер  $[\text{Si}_9]^{4-}$ , к повышению выхода нк-Si. Увеличение выхода нк-Si с ростом содержания щелочных металлов или их смешанных фаз в солях Цинтля свидетельствует, что кулоновское взаимодействие между катионами и анионами влияет на реакционную способность солей Цинтля. Размер наночастиц Si также увеличился с ростом содержания щелочных металлов или их смешанных катионов в солях Цинтля. При синтезе получают аналогичные концентрации наночастиц кремния независимо от исходного материала. Что касается легкости проведения реакции при хорошем выходе нк-Si,  $\text{Na}_4\text{Si}_4$  остается наиболее подходящим прекурсором для синтеза в растворе кремниевых наночастиц. Однако, прекурсоры с большим содержанием щелочного металла либо смешанными щелочными металлами в катионе соли Цинтля, открывают новые перспективы развития данного способа.

Был осуществлен [112] низкотемпературный синтез наночастиц кремния различных размеров от 3 до 9 нм в диаметре. Эти наночастицы получают путем восстановления  $\text{SiCl}_4$  с нафталидом Na в диметоксиэтаноле и стабилизируются оксисилоксаном. Полученные наночастицы были охарактеризованы с помощью ПЭМ, туннельной электронной микроскопии высокого разрешения (ТЭМВР), дифракции электронов с выбранных областей (ДЭВО), EDX спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, УВ-вид и ФЛ спектроскопии. Были определены их квантовые выходы. Фотографии ПЭМ демонстрируют, что наночастички кремния хорошо диспергированы, а данные электронной дифракции с выделенных областей позволяют заключить, что получены кристаллические алмазоподобные частички нанокремния. Рентгеновская дифракция не обнаружила наличие каких-либо пиков. Спектры поглощения и ФЛ показывают характерные сдвиги, обусловленные размером наночастиц в соответствии с эффектом квантового ограничения.

Реакция с использованием микроволнового излучения была использована [113] для получения нанокремния, стабилизированного водородом на первой стадии. Далее с целью повышения растворимости в воде квантовые точки нк-Si были пассивированы двумя способами: гидросилилированием с образованием наночастиц, покрытых 3-аминопропенильными радикалами, и модифицированным способом Штобера, приводящим к квантовым точкам нанокремния инкапсулированным в SiO<sub>2</sub>. Водорастворимые квантовые точки с максимумом эмиссии при 414 нм обладают квантовым выходом ФЛ 15 и 23% соответственно для первого и второго способа. Несмотря на существенно различное поверхностное покрытие, частицы нанокремния, полученные двумя способами, дают близкие спектры поглощения и ФЛ. Фемтосекундная спектроскопия для исследования поглощения промежуточных возбужденных состояний наночастиц использовалась для выяснения распределения носителей между квантовой точкой и лигандом. Динамика промежуточного состояния для квантовой точки, терминированной 3-аминопропенилом, указывает на возникновение возбужденного состояния с переносом заряда между делокализованными π-электронами углеродного радикала и экситонами кремниевого ядра. Состояние с переносом заряда стабильно ~ 4 нс до возвращения к исходным стабильным долгоживущим образцам. Квантовые точки инкапсулированные в SiO<sub>2</sub> дают более простой спектр без состояний с переносом заряда.

Авторы [114] осуществили синтез водорастворимых нк-Si, допированных атомами Fe и стабилизированных аллиламинными радикалами. Эти наночастицы рассматриваются в качестве бимодальных агентов для оптического и магнитного изображения. Приготовление наночастиц включает предварительный синтез железосодержащего прекурсора, Na<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> с x % Fe (x = 1, 5, 10), с последующей реакцией полученного прекурсора с NH<sub>4</sub>Br. В итоге получают наночастицы типа нк-Si<sub>x</sub>Fe, покрытые водородом. Эти наночастицы кремния терминируют аллиламином через реакцию термического гидросилилирования. Данные ТЭМ указывают что, средний диаметр наночастиц составляет ~ 3.0 ± 1.0 нм. Наночастицы типа Si<sub>5</sub>Fe дают сильную фотолюминесценцию в воде (квантовый выход ~10%) при высоком оптическом контрасте. ЭПР и Мёссбауэровская спектроскопия указывает, что железо в наночастицах находится в степени окисления +3. Анализ цитотоксичности на HepG<sub>2</sub> клетках печени указывает, что частицы имеют минимальную токсичность.

В работе [115] реакцией метатезиса между допированной фосфором солью Цинтля NaSi<sub>0.99</sub>P<sub>0.01</sub>(прекурсор) и NH<sub>4</sub>X (X = Br, I) получен допированный фосфором аморфный кремний (a-Si). Он может быть отождествлен, давая допированный фосфором нанокристаллический кремний, внедренный в матрицу a-Si. Рентгеновская дифракция

порошка и ТЭМВР указывают на аморфную природу образца до отжига и на нанокристалличность после отжига. Размер нанокристаллита после отжига – 24 нм. ИК спектроскопия показывает, что поверхность образца, допированного фосфором, частично покрыта водородом и кислородом и также молекулами растворителя, если реакция осуществляется в растворе. Рентгеновский энергодисперсионный анализ подтверждает наличие Р в кремниевом образце. Спектроскопия твердотельного ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  и  $^{31}\text{P}$  при вращении под магическим углом четко доказывает наличие Р в кремниевых частицах с концентрацией  $\sim 0.07$  атом. %. В дальнейшем авторы попытаются получить плёнки из наночастиц кремния, допированных фосфором.

Способ синтеза (исходные реагенты, температура и т.п.) может сильно влиять на поверхность и на ядро наночастиц. Спектрально-кинетические характеристики могут существенно различаться, пусть даже в конечном итоге наночастицы стабилизированы одними и теми же радикалами. В работе [116] наночастицы кремния, стабилизированные додецильными радикалами, получены по двум различным схемам. Наночастицы кремния, демонстрирующие люминесценцию в красной области спектра с максимумом при 680 нм, были получены термическим (1100 °С, время реакции 1 час) диспропорционированием силсесквиоксида водорода. Наночастицы кремния, люминесцирующие в синей области спектра с максимумом при 390 нм, получены реакцией силицида натрия с бромистым аммонием. В дальнейшем и те и другие частицы подверглись гидросилилированию додеценом в течение 12 часов. ТЭМ исследования показали, что в обоих образцах доминирует кристаллическая алмазоподобная структура. Размер частиц, полученных по первой схеме, согласно ТЭМВР составил  $3.5 \pm 0.4$  нм. Размер частиц, полученных по второй схеме, составил  $6.0 \pm 2$  нм. Образцы анализировались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ТЭМВР, рентгеновским энергодисперсионным анализом, электронной дифракцией от селективированных областей, ИК, КРС, ФЛ и другими способами. Получены принципиально разные фотофизические характеристики нк-Si, стабилизированных одними и теми же додецильными радикалами, но синтезированными по различным схемам.

Ранее [94-116] в результате синтеза в растворах получали либо аморфные наночастицы либо алмазоподобные нк-Si. В работе [117] впервые в коллоидном синтезе получена необычная фаза нанокремния – фаза ВС8. Изучение подобных экзотических аллотропных фаз представляет самостоятельную задачу вследствие их важности для науки и технологии. Например, хорошо известны аллотропные формы углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерены и графен. Для кремния также существуют различные аллотропные

модификации. Термодинамически стабильная структура типа кубической алмазоподобной, которую часто называют Si (I). Другая аллотропная модификация - BC8 или Si (III) фаза, которая возникает в метастабильном состоянии после высокого давления и имеет объемцентрированную кубическую решетку. В структуре BC8 гексагональные кольца кремния скручены в конформацию “лодки”. Хотя Si сохраняет алмазоподобную структуру при сжатии до величины давления величиной  $p_0 \sim 11.7$  ГПа, некоторые другие полиморфные модификации обнаружены при более высоком давлении. Например, такая как  $\beta$ -Sn или Si (II) (выше  $\sim 11.7$  ГПа) и гексагональная фаза или Si (V) (13–16 ГПа). Однако если снять давление, то фаза кремния Si (II) типа  $\beta$ -Sn не вернется к исходной Si (I), но возникают иные метастабильные формы кремния. Одна из них и есть метастабильная структура - Si (III)/BC8. Типичный синтез нк-Si выполнен следующим образом: 1 ммоль  $\text{SiI}_4$  смешивался с диоктиловым эфиром (ДОЭ) и раствор нагревался до  $170^\circ\text{C}$ . Добавлялся восстановитель (3.75 ммоль) н-бутиллитий и после перемешивания (10 мин) добавлялся 1-октанол (предварительно в течение 1 часа продувался аргоном). Реакционная смесь в дальнейшем нагревалась до  $280^\circ\text{C}$  и перемешивалась дополнительно в течение 72 часов. Цвет раствора изменился от желтого до темно-коричневого. Наночастички экстагировались в сухой камере гексаном в качестве растворителя. После центрифугирования был получен коричневый осадок. Выход реакции составил 22-25%. ПЭМВР изображение подтверждает кристалличность наночастиц, с межплоскостным расстоянием характерным для кубической фазы BC8 Si ( $2.23 \text{ \AA}$ ) в направлении (220) плоскости. По данным ПЭМВР размер частиц составил  $5.0 \pm 0.9$  нм. Наличие данной фазы доказано также методами рентгеновского энергодисперсионного анализа и рентгеновской дифракцией порошка.

В последнее время появилось много работ [118-127], связанных с получением различных форм нанокремния для биологических и медицинских применений. Предпринимаются попытки использовать нанокремний в качестве прекурсоров композитных электродов для литиевых батарей [128-129]. Кремний весьма перспективен при создании анодных материалов в силу возможности запастись большим количеством электричества ( $3590 \text{ A}\cdot\text{час}\cdot\text{кг}^{-1}$ ). У графита, который сейчас используется в коммерческих литий-ионных батареях, эта величина не превышает значений  $372 \text{ A}\cdot\text{час}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Предпринимаются попытки [130] улучшить характеристики нанокремния (оптические свойства, стабильность и другие) для его эффективного применения в электронных и оптоэлектронных приборах с использованием низких по цене технологий печати. Речь идёт о специальных чернилах для принтеров, содержащих нк-Si.

### 1.3.5. Синтез в сверхкритических флюидах.

Частицы нк-Si получали [131] в сверхкритических безводных и деаэрированных октаноле ( $T_c = 385^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 34,5$  бар) и гексане ( $T_c = 235^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 30$  бар) при температуре  $500^\circ\text{C}$  и давлении 345 бар. Прекурсором нк-Si был дифенилсилан. В результате синтеза получалась желтая дисперсия. Термолиз дифенилсилана в сверхкритическом этаноле приводил к быстрому превращению дисперсии красного цвета в коричневую смесь, в которой содержался полидисперсный кремний с частицами от нано до микронного размера; растворитель при этом становился прозрачным. Реакция протекала в течение 2 часов. Для извлечения нк-Si из реакционной капсулы использовался хлороформ. Хлороформ выпаривался, а высушенный нанокремний, стабилизированный органическими радикалами, повторно диспергировался в гексане или в хлороформе. Малые частицы (до 1,5 нм в диаметре) редиспергировались в этаноле, а более крупные нанокристаллы кремния редиспергировались в смеси октанол/гексан при мольном соотношении 1000:1.

## 1.4. Выводы из литературного обзора

Таким образом, кратко рассмотрены основные способы получения нанокремния: физические, физико-химические и химические. Каждый способ имеет свои преимущества и недостатки. С одной стороны, такие методы как лазерная абляция в настоящее время используются в основном для синтеза нанокремния с целью изучения спектрально-кинетических характеристик наночастиц. С другой стороны, такой метод как плазмохимический мог бы широко использоваться в промышленных масштабах для получения нанокремния, но требует значительных материальных затрат. Химические синтетические методы занимают свою привлекательную нишу, позволяя получать значительные количества наночастиц при минимальных затратах на оборудование и материалы, а в случае, например, тетраэтилортосиликата, могут служить технологической основой для переработки многотоннажных кремнийсодержащих отходов в частички стабилизированного нанокремния.

Из литературного обзора следует одно определенное заключение: любой способ блокировки Р<sub>б</sub>-центров на поверхности нанокристаллов ведёт к росту яркости ФЛ.

Однако сведения о зависимости свойств нанокристаллического кремния от состава или структуры очень противоречивы. Например, авторы работы [53] считают неблагоприятным влияние окисления нк-Si на квантовый выход красной ФЛ, а в работе [1] интенсивная красная ФЛ объясняется наличием связи Si=O на поверхности нк-Si.

В работе [51] голубая (а не красная) ФЛ объясняется оксидной плёнкой на поверхности нк-Si, а по мнению авторов работы [52] синяя ФЛ идёт от нк-Si, а не от поверхностных оксидов. Столь противоречивая картина свидетельствует о том, что требуются дополнительные исследования с учетом многократно проверенного на опыте утверждения: свойства твёрдых веществ зависят от особенностей их синтеза.

## **Глава 2. Экспериментальная часть.**

### **2. 1. Используемые реагенты.**

Для синтеза наночастиц кремния были использованы следующие реагенты:

1. В качестве источников кремния использовали:  $\text{SiBr}_4$  (99%, Alfa Aesar),  $\text{SiCl}_4$  (х.ч., Alfa Aesar), тетраэтилортосиликат (99%, Alfa Aesar). Дополнительно  $\text{SiBr}_4$  синтезировали и очищали согласно методике [132]. Для стабилизации наночастиц кремния алкилами использовали  $\text{MeSiHal}_3$  (х.ч.),  $(\text{Me})_2\text{SiHal}_2$  (х.ч.),  $(\text{Me})_3\text{SiHal}$  (х.ч.) или  $(\text{Et})_2\text{SiHal}_2$  (х.ч.).

2. В качестве источников органических лигандов использовали: 1,3-диметилимидазолий иодид, 1-бутил-3-метилимидазолий иодид, 1-гексил-3-метилимидазолий иодид, 1-децил-3-метилимидазолий иодид, бромпентафторбензол (99.98%, ООО “S&M-Invest”); перфторбутилийодид (99.98%, ООО “S&M-Invest”), бутил лития (ч.д.а.) и иодбензол (ч.д.а.).

3. В качестве растворителей в работе использовали: 1,2-диметоксиэтан (глим) (> 99%, Sigma Aldrich), 2-метоксиэтиловый эфир (диглим) (> 99% Sigma Aldrich), метилбензол (ч.д.а.), октан (х.ч.), тетраэтилортосиликат (99%, Alfa Aesar). Глим подвергали дополнительной очистке. Она включала двукратное кипячение 100 мл растворителя в сосуде Шлёнка вместе с 0,5 г калия, декантирование растворителя и его последующую стандартную перегонку над натрием.

4. В качестве восстановителей использовали: калий (99.5%, Sigma Aldrich), натрий (99.5%, Sigma Aldrich), литий гранулированный (99%, Alfa Aesar), алюмогидрид лития ( $\text{LiAlH}_4$ , Sigma Aldrich), боргидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ , ч.д.а.), Mg (стружка), Zn (пыль).

5. В работе также использовали:  $\text{Br}_2$  (х.ч.), Hg (99%, Alfa Aesar), Ag (о.с.ч.),  $\text{N}_2$  (о.с.ч.).

### **2. 2. Аппаратура и методики, используемые для анализа нанокристаллов кремния, стабилизированных лигандами**

**2.2.1. Электронно-микроскопические исследования** нк-Si проводилось в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80 – 300 (FEI,



США) с корректором сферической аберрации зонда. Образцы исследовались в режимах светлого и темного поля при ускоряющем напряжении 300 кВ. В последнем случае при сканировании образца использовался высокоугловой кольцевой детектор рассеянных электронов (HAADF), формирующий так называемый «Z-контраст». Химический состав образцов определялся методом рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа (EDX, США). Обработка и интерпретация экспериментальных данных проводилась с помощью программных пакетов DigitalMicrograph (Gatan) и TIA (FEI). Для исследования методом ПЭМ образцы приготавливались осаждением суспензии на стандартные медные электронно-микроскопические сетки с тонкой углеродной пленкой.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проводили также на приборе JEOL JEM 2100F/Cs (JEOL Co. Ltd.) (ЦКП МГУ) с автоэмиссионным источником (FEG), снабженном корректором сферических аберраций производства CEOS GmbH (Germany) и энергетическим фильтром Tridien и анализатором спектров энергетических потерь электронов производства Gatan Inc. (USA). Регистрацию микрофотографий проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ и времени экспонирования 90 с в режиме просвечивающей микроскопии светлого поля.

Методика приготовления образца для анализа включала в себя диспергирование навески образца в 0,2 % водном растворе додецилсульфата натрия в ультразвуковой ванне «Сапфир» (150 Вт, 22 кГц) в течение 20 минут при комнатной температуре, после чего 100 мкл полученной суспензии наносили на медную сетку, предварительно покрытую повинилформалем.

Распределение наночастиц Si по размерам в случае их стабилизации 1,3-диметилимидазолий иодидом было получено с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 30 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования готовились следующим образом: дисперсия разбавлялась в сто раз, фильтровалась через тонкий фильтр с размером пор 0,2 мкм. Затем капля отфильтрованной дисперсии помещалась на углеродную сеточку и высушивалась под вакуумом.

**2.2.2. Спектры ФЛ** были измерены на установке (ЦКП МГУ) с монохроматором SOLAR ТП и ПЗС камерой Hamamatsu. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением Ar- лазера с длиной волны 364 нм. Измерения спектров ФЛ дисперсий проводились в кварцевой ампуле, а твердая фаза осаждалась на кварцевую подложку. Полученные спектры были откалиброваны на спектральную чувствительность установки.

Спектры ФЛ были получены на флуориметре PerkinElmer LS55. Длину волны возбуждения меняли и она составляла 254, 320 и 365 нм. Спектры ФЛ калибровали на спектральную чувствительность прибора.

Также спектры ФЛ были измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian с импульсной ксеноновой лампой: линия возбуждения 400 нм; спектр регистрировали в области от 200 до 1100 нм и калибровали на спектральную чувствительность аппаратуры.

Для спектральных исследований использовался также спектрофлуориметр HORIBA FluoroLog 3 NanoLED с лазерным светодиодом, имеющим длину волны возбуждения 344 нм и длительностью импульса 200 пс.

**2.2.3. Спектры ИК** поглощения были получены с помощью двух спектрометров: Bruker IFS66v/s (ЦКП МГУ), укомплектованного приставкой многократно нарушенного полного внутреннего отражения, и также на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27, Bruker. Спектры порошков регистрировали на приставке НПВО с кристаллом из селенида цинка при разрешении  $1 \text{ см}^{-1}$ , сигнал усредняли по 32 сканам.

**2.2.4. Малоугловое рентгеновское рассеяние** на порошках нк-Si было получено на установке АМУР-К.

**2.2.5. Спектры твёрдотельного ЯМР** были получены на двух установках. В рамках совместного российско-израильского проекта РФФИ образец нк-Si, стабилизированный азотгетероциклическим карбеном, исследовался методом твёрдотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ - и  $^{29}\text{Si}$  (кросс-поляризация и вращение под магическим углом) на ЯМР спектрометре Bruker AVANCE II 500 NMR с использованием широкополосной 4 мм пробы. Спектры были измерены при Ларморовой частоте 99.38 МГц и скорости вращения 12 кГц. Длины импульсных спектров 2,81 с были использованы при В1 поле 83 кГц как для  $^{29}\text{Si}$  так и для  $^1\text{H}$ ; рециклические задержки составляли 10 и 1,13 с для измерения  $^{29}\text{Si}$ - и  $^{13}\text{C}$ -спектров, соответственно. Химический сдвиг был для сравнения соотнесен к  $^{13}\text{C}$  адамантана (отношение  $m_0(^{13}\text{C}) \cdot N(^{29}\text{Si}) / N(^{13}\text{C}) = m_0(^{29}\text{Si})$ ,  $N(^{13}\text{C}) = 0.25145020$ ,  $N(^{29}\text{Si}) = 0.19867187$ ). Образец был приготовлен сушкой дисперсии нк-Si в вакууме при 40 °С.

Систематические эксперименты по твёрдотельному ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  были выполнены на второй установке: спектрометре Bruker AVANCE-II 400 с магнитным полем 9,4 Тс, что соответствует рабочим частотам  $\nu(^1\text{H}) = 400,1$ ,  $\nu(^{13}\text{C}) = 100,4$  и  $\nu(^{29}\text{Si}) = 79.5$  МГц. Для обработки спектров использовалась программа TopSpin 2.1 фирмы Bruker. Спектры ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  записывали при вращении под магическим углом (54,7°) с частотой 4 кГц и использованием ВМУ-ротора 7 мм  $\text{ZrO}_2$ . Для получения

спектров ЯМР использовалась одноимпульсная последовательность (90°-импульс – бмс). Время между импульсами составляло 60 с, количество повторов - от 1000 до 2400. Спектры ЯМР образцов на ядрах  $^{13}\text{C}$  записывали при вращении под магическим углом (54,7°) с частотой 12 кГц и использованием ВМУ-ротора 4 мм  $\text{ZrO}_2$ . Спектры регистрировались с использованием методики переноса поляризации с линейно убывающим импульсом по ядрам  $^1\text{H}$  во время переноса поляризации [133-134] и радиочастотной развязкой SW-TPPM ( $\tau = 8\mu\text{s}$ ,  $\varphi = 15^\circ$ ) по протонам во время регистрации спектра [135]. Время контакта составляло 2 мс, время между сканами – 2 с, время 90-градусного импульса по  $^1\text{H}$  – 5 мкс. Количество повторов - от 10000 до 20000.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  был использован в качестве эталона сравнения для  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  (0 м.д.)

**2.2.6. Исследования катодлюминесценции нанокремния** проводились в растровом электронном микроскопе (РЭМ) «STEREOSCAN МК ПА» оборудованном аналитической приставкой GA-Group CCL3i в режимах цветной катодлюминесценции в реальных цветах (ЦКЛ) [136, 137] и цветной катодлюминесценции высокого спектрального разрешения (ЦКЛВСП) [138]. Для спектрального анализа КЛ излучения в реальных цветах использовались широкополосные перекрывающиеся светофильтры, имеющие максимумы пропускания на длинах волн 450 нм — В, 540 нм — G и 670 нм — R, аналогичные по своим характеристикам применяемым в цветном телевидении. Для спектрального анализа с высоким спектральным разрешением использовался набор из 11 светофильтров с полосой пропускания ~ 30 нм, имеющие максимумы полос пропускания на длинах волн 420, 450, 481, 510, 540, 570, 600, 640, 680, 720, 760 нм. Система смены фильтров и набор узкополосных светофильтров позволяла строить оценочные КЛ-спектры со спектральным разрешением порядка 30 нм. Использование в данной системе для спектрального анализа светофильтров и высокочувствительных фотоэлектронных умножителей позволяло получить максимально возможную чувствительность, что давало возможность исследовать радиационно-нестойкие материалы при малых токах электронного зонда и малых дозах облучения.

**2.2.7. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)** были получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD, AlK $\alpha$  излучение с нейтрализатором, калибровалось по C1s углеводородов (284.8 эВ). Для записи обзорного спектра использовалась энергия 160 эВ, для регистрации спектров на отдельных линиях использовалась энергия 20 эВ.

**2.2.8. Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (EDX)** осуществлялся при помощи электронных микроскопов с использованием

соответствующей системы регистрации рентгеновского излучения, возникающего при бомбардировке селективных областей исследуемого образца пучком электронов.

**2.2.9. Морфология и толщина** плоских нанокристаллов кремния изучалась в атомно-силовом микроскопе Nanoprix 2000 в режиме полуконтактной моды. Дисперсия нанокремния наносилась тонким слоем на кремниевую подложку и высушивалась.

## **2.3. Синтез стабилизированного нанокремния.**

### **2.3.1. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного азотгетероциклическими карбенами.**

Цель *предварительных экспериментов* заключалась в подборе оптимальных условий получения частиц нанокремния (природа восстановителя, температура, тип растворителя и другие факторы; типичные синтезы – образцы 1-9).

Образец 1. Реагенты:  $\text{SiBr}_4$  – 0,5 мл, диглим -12 мл, натрий – 0,464 г, ИЖ - диметилимидазолий йодид (mmimI) – 0,509 г.

В сосуд Шлэнка, снабженным магнитным мешальником с фторопластовой оболочкой, в токе аргона добавляли 9 мл диглима и 0,464 г натрия. Диспергировали натрий нагреванием выше температуры плавления ( $98^\circ\text{C}$ ) при непрерывном перемешивании и охлаждали раствор до комнатной температуры (размер зерен натрия 0,5 – 3 мм). Добавляли в этот же сосуд Шленка 0,509 г mmimI и раствор 0,5 мл  $\text{SiBr}_4$  в 3 мл диглима. Сосуд Шлэнка повторно продувался аргоном, закрывался обратным холодильником, снабженным хлоркациевой трубкой. Время реакции при комнатной температуре составило 4 часа. Образовывалась желтая дисперсия нанокремния, которая отделялась от осадка двойной декантацией.

Образец 2. Реагенты:  $\text{SiBr}_4$  – 0,5 мл, диглим -12 мл, цинковая пыль – 0,751 г, ИЖ - диметилимидазолий йодид (mmimI) – 0,519 г.

В сосуд Шленка в токе аргона одновременно добавляли все реагенты. Перемешивание смеси осуществляли в течение 3,5 часов при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Раствор приобрел слабо малиновый оттенок. Дисперсия отделялась от осадка двукратной декантацией.

Образец 3. Реагенты:  $\text{SiBr}_4$  – 0,5 мл, диглим -12 мл, магниевая стружка – 0,276 г, ИЖ - диметилимидазолий йодид (mmimI) – 0,515 г.

В сосуд Шленка в токе аргона одновременно добавляли все реагенты. Первоначально раствор имеет желтый цвет, а затем приобретает желто-красную окраску. Перемешивание

смеси осуществляли в течение 4 часов при температуре 100 °С. Магний частично не прореагировал. Раствор приобрел светло-желтый оттенок. Дисперсию отделяли от осадка двукратной декантацией.

Образец 4. Реагенты:  $\text{SiCl}_4$  – 0,46 мл, диглим -12 мл, цинковая пыль – 0,749 г, ИЖ - диметилимидазолий йодид (mmimI) – 0,509 г.

В сосуд Шленка в токе аргона одновременно последовательно добавляли ИЖ, цинковую пыль, диглим и  $\text{SiCl}_4$ . Первоначально раствор имеет желтый цвет. Сосуд Шленка снабжается обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и нагревается на глицериновой бане до 100 °С. По мере протекания реакции раствор приобретает желто-красную окраску. Перемешивание смеси осуществляли в течение 3,5 часов. Желтую дисперсию отделяли от осадка двукратной декантацией.

Образец 5. Реагенты:  $\text{SiBr}_4$  – 0,5 мл,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  – 0,243 мл,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  – 0,235 мл, диглим -15 мл, натрий – 0,65 г; отношение мольных долей  $\text{SiBr}_4 : (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 : \text{CH}_3\text{SiCl}_3 = 0,5 : 0,25 : 0,25$ .

В сосуд Шленка в токе аргона добавляли 0,65 г натрия и 10 мл диглима. Готовили дисперсию натрия при нагревании смеси до 110 °С с последующим охлаждением. Затем добавляли одновременно в этот же сосуд Шленка раствор 0,5 мл  $\text{SiBr}_4$  в 5 мл диглима,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  – 0,243 мл,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  – 0,235 мл. Первоначально раствор имеет желтый цвет. Сосуд Шленка снабжается обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и нагревается на глицериновой бане до 100 °С. По мере протекания реакции раствор приобретает желто-красное окрашивание. Перемешивание смеси осуществляли в течение 3,5 часов. Желтая дисперсия отделялась от осадка двукратной декантацией.

Образец 6. Реагенты:  $\text{SiBr}_4$  – 0,5 мл,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$  – 1,25 мл, октан -15 мл, натрий – 0,4 г; отношение мольных долей  $\text{SiBr}_4 : (\text{CH}_3)_3\text{SiI} = 0,3 : 0,7$ .

В сосуд Шленка в токе аргона добавляли 0,4 г натрия и 10 мл октана. Готовили дисперсию натрия при нагревании смеси до 110 °С с последующим охлаждением. Затем добавляли в этот же сосуд Шленка раствор 0,5 мл  $\text{SiBr}_4$  в 5 мл октана и 1,25 мл  $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ . Реакцию проводили при комнатной температуре. Первоначальный цвет смеси насыщенный красный. Через 15 минут после начала реакции раствор становится желто-коричневым. Дисперсию отделяли от осадка двойной декантацией.

Образец 7. Реагенты:  $\text{SiBr}_4$  – 0,5 мл,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  – 1,38 мл, октан -15 мл, стружка магния – 0,4 г; отношение мольных долей  $\text{SiBr}_4 : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 = 0,3 : 0,7$ .

В сосуд Шленка в токе аргона добавляли 0,4 г натрия и 10 мл октана. Готовили дисперсию натрия при нагревании смеси до 110 °С с последующим охлаждением. Затем добавляли в этот же сосуд Шленка раствор 0,5 мл  $\text{SiBr}_4$  в 5 мл октана и 1,38 мл  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ . Реакцию

проводили при температуре 110 °С в течение 48 часов. После охлаждения светло-желтую дисперсию отделяли от чёрного осадка двойной декантацией.

Образец 8. Реагенты: SiBr<sub>4</sub> – 0,5 мл, натрий – 0,480 г, диглим – 15 мл, LiAlH<sub>4</sub> - 0,170 г, 1,3-диметилимидазолий йодид – 0,550 г.

Сосуд Шлётка продували аргоном, снабжали магнитной мешалкой и добавляли в него 15 мл диглима и 0,480 г Na. Содержимое нагревали до 100<sup>0</sup> С на глицериновой бане. Натрий диспергировался до шариков размером 1 – 3 мм в диаметре. К дисперсии натрия в диглиме при 110 °С добавляли 0,550 г ионной жидкости (1,3-диметилимидазолий йодид) и через 3 мин добавляли 0,5 мл SiBr<sub>4</sub>. Время реакции – 2 часа.

После охлаждения до 35 °С для стабилизации дисперсии нанокремния в этот же сосуд Шлётка в токе аргона добавили 0,170 г LiAlH<sub>4</sub>. Реакция восстановления шла при комнатной температуре при перемешивании в течение 14 часов. Образовалась желтая дисперсия и темный осадок.

Образец 9. Реагенты: SiBr<sub>4</sub> - 2,0 мл, диглим – 30 мл, LiAlH<sub>4</sub> - 0,670 г.

В сосуд Шлётка помещали магнитную мешалку, снабжали обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой на выходе и пропускали аргон. К смеси 30 мл диглима и 0,670 г LiAlH<sub>4</sub> (~ 0,008 моль с 10% избытком) нагретой до 100<sup>0</sup> С добавляли 2,0 мл SiBr<sub>4</sub>. Время реакции при 100 °С составило 1,5 часа. После отгонки растворителя образовалось желтое масло кристаллов нанокремния, стабилизированное атомами водорода. Через три недели масло превратилось в гель желтого цвета.

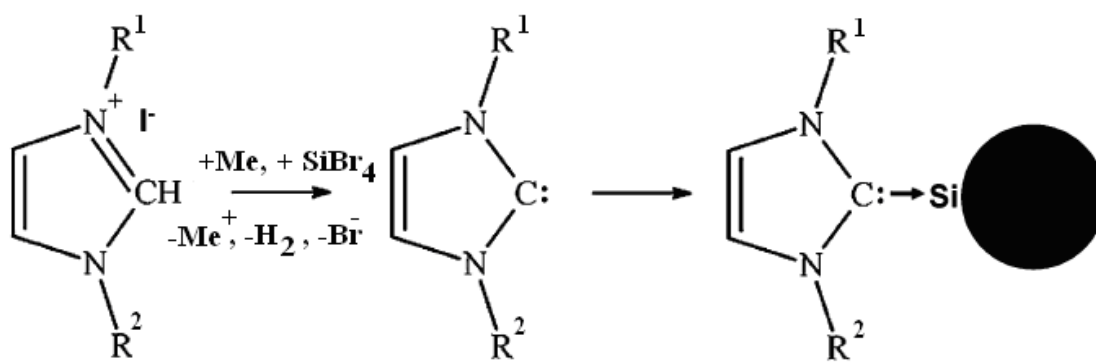
Образец 9-1. В молибденовую лодочку помещали 0,5 г образца 9 и нагревали ее примерно до 150<sup>0</sup> С в вакуумной камере фирмы Edwards с помощью электрического тока при давлении 5x 10<sup>-2</sup> мм. ртутного столба.

Образцы 9-2, 9-3, 9-4, 9-5. готовились аналогичным способом при том же значении вакуума с соответствующим нагревом до 300<sup>0</sup>, 450<sup>0</sup>, 600<sup>0</sup> и 900<sup>0</sup> С.

Наночастицы кремния, полученные восстановлением галогенидов кремния натрием, магнием и цинком с одновременной стабилизацией нанокремния карбенами, исследованы методами ПЭМ и EDX. При восстановлении натрием наблюдали образование наночастиц кремния в интервале от 1 до 10 нм со средним размером порядка 3 нм. Эти наночастицы, дающие поликристаллическую электронную дифракцию, образовали сферические агломераты размером до нескольких мкм. Фотолюминесценция, возбуждаемая ультрафиолетом с длиной волны 254 нм, у этих частиц была сине-зеленого цвета. Восстановление галогенидов кремния цинком, по-видимому, приводила к образованию наночастиц галогенидов цинка в обрамлении комплексов галогенида цинка с растворителем – диглимом [139].

В настоящей работе использован новый подход к синтезу и стабилизации дисперсий нанокремния, а именно – использование с этой целью азотгетероциклических карбенов, которые, в свою очередь, возникают в ходе реакции из подходящих ионных жидкостей. В качестве карбенов использовали производные имидазол-2-илидена (И-2-И) с разными заместителями. Известно [140], что карбеновые лиганды на основе 1,3-диалкил(диарил)имидазол-2-илиденов создают стерические затруднения для роста кластеров и ограничивают их размеры. Цель этапа исследований – проверка влияния стерических затруднений, создаваемых карбенами в реакциях образования частиц НК, на их размеры.

**Синтез нк-Si (образцы 10-30).** Реакцию комплексообразования нк-Si с карбенами можно представить следующей схемой:



### **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> –И-2-И**

Рис.1. Схема образования карбенового комплекса на поверхности наночастиц кремния [141-142].

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> –И-2-И получали восстановлением алкилметилимидазолия активными металлами (натрием, магнием, цинком). Предварительно сосуд Шленка с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой заполняли аргоном; синтез и отбор проб осуществляли в потоке аргона. Эксперименты проводили при 110 °С или при комнатной температуре. Реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой.

### **Стабилизация нк-Si производными И-2-И (образцы 10-20).**

**Образцы 10-18.** В реакционный сосуд помещали высушенный растворитель – ксилол или диглим (7-12 мл); одну из ионных жидкостей – 1,3-диметилимидазолий иодид (mmimI), 1-бутил-3-метилимидазолий бромид или 1-гексил-3-метилимидазолий бромид, полученных как описано в [143] (2,3 – 8,7 ммоль); Na (20,2) либо Mg, Zn (9,2 ммоль); SiBr<sub>4</sub> (4,0 моль).

Реакцию проводили при 110 °С либо при комнатной температуре смесь выдерживали сутки.

Образец 19. В кварцевый сосуд Шленка, предварительно заполненный аргоном, помещали высушенный глим (40мл) и 1,57 г калия. Сосуд нагревали на глицериновой бане при перемешивании содержимого до 85 °С. В токе аргона добавляли 1,3-диметилимидазолий иодид (1,0 г). Наблюдала красно-коричневое окрашивание раствора. После добавления в сосуд Шленка раствора 1 мл  $\text{SiBr}_4$  в 10 мл глима реакцию вели в течение 4 часов. Цвет раствора стал желто-коричневым. После охлаждения дисперсию отделили от осадка декантацией и отогнали растворитель при помощи форвакуумного насоса. Выделили желтый порошок нанокремния.

Образец 20. В кварцевый сосуд Шленка, предварительно заполненный аргоном, помещали 45 мл высушенного толуола, добавляли 0,7 г натрия и нагревали при перемешивании на масляной бане до 105 °С. В токе аргона добавляли в сосуд Шленка 1,3-диметилимидазолий иодид (1 г) и раствор 1 мл  $\text{SiBr}_4$  в 5 мл толуола. Возникало бурое окрашивание, которое переходило в черное окрашивание объемной фазы. Время реакции – 6 часов. Раствор дисперсии интенсивно-желтого цвета отделяли декантацией в сухой камере, заполняли в колбу с вентилем. Толуол отгоняли при нагревании до 200 °С под вакуумом 5 мм.рт.ст.. В сухой камере заполняли желтым порошком ампулу для исследований методом твердотельного ядерного магнитного резонанса.

#### ***Стабилизация нк-Si алкилами (образцы 20-30).***

В реакционный сосуд добавляли один из растворителей- диглим, толуол, диэтиловый эфир или октан (8-15 мл); тетрагалогенид кремния, как правило,  $\text{SiBr}_4$  (4-6,6 ммоль);  $\text{MeSiHal}_3$ ,  $(\text{Me})_2\text{SiHal}$  или  $(\text{Et})_2\text{SiHal}_2$  (9,2 – 16 ммоль); натрий с 10% избытком (8,8 моля) либо цинк (магний) в различном дисперсном состоянии (кусочки, предварительно диспергированные в растворителе капельки металла, пыль либо стружка). Реакцию проводили при 110 °С 1,5-2 часа, затем прибор охладали. При комнатной температуре реакция протекала в течение 24 - 48 часов. Дисперсию нк-Si отделяли от осадка галогенидов натрия декантацией.

### **2.3.2. Синтез нанокремния, исходя из тетраэтилортосиликата (ТЭОС).**

В настоящий момент ведутся активные поиски способов получения кристаллического нанокремния с размерами от 1 до 10 нм из новых форм кремнийсодержащего сырья. Весьма перспективной с этой точки зрения представляется попытка использовать для синтеза нанокремния реакции восстановления



кремнийсодержащих соединений, которые сами являлись бы промежуточными многотоннажными продуктами в различных химических производствах.

Синтез нанокристаллического кремния в коллоидных средах обычно протекает в гетерогенной среде с восстановителями, которые образуют отдельную фазу (пусть и высокодисперсную), либо растворяются в растворителе незначительно, что накладывает отпечаток на результаты синтеза. Поиски реакций, протекающих в гомогенной среде, привели нас к интересной системе [144], состоящей из тетраэтилортосиликата (ТЭОС), боргидрида натрия, ионной жидкости 1,3-диметилимидазолий иодида (mmimI) и диглима в качестве растворителя. Первые два реагента хорошо растворяются в диглиме при комнатной температуре, а mmimI растворяется после его плавления (при 83 °С). Особенность реакции в этой системе состоит в том, что ТЭОС или mmimI по отдельности не реагируют с боргидридом натрия в диглиме, а взятые вместе взаимодействуют с образованием нанокристаллического кремния. Даже если взять более сильный восстановитель – металлический натрий, – то он не реагирует по отдельности с ТЭОСом (без растворителя) или раствором mmimI в диглиме даже после плавления натрия (при температуре 110 °С), но тройная смесь реагентов (без диглима), будучи гетерогенной системой, взаимодействует с образованием нанокристаллического кремния.

#### *Гомогенный синтез (образец 31).*

Ионную жидкость (ИЖ) состава 1,3-диметилимидазолий иодид (mmimI) в количестве 2,3 ммоль и NaBH<sub>4</sub> в количестве 2,1 ммоль растворяют в 20 мл диглима при 90° С. (Диглим выбран в качестве растворителя, потому что в нём хорошо растворяется NaBH<sub>4</sub> – 24 г на 100 г диглима при 25° С). К смеси добавляют жидкий тетраэтилортосиликат (ТЭОС) в количестве от 1,0 до 1,5 ммоль. Реакцию проводят в сосуде Шлэнка с обратным холодильником и магнитной мешалкой в атмосфере аргона в течение 1,5 – 3 часов. Через полчаса после начала реакции раствор желтеет, и интенсивность окраски увеличивается по мере протекания реакции, приобретая желто-красный оттенок. Скорость реакции зависит от концентрации NaBH<sub>4</sub>. После окончания взаимодействия отделяют дисперсию наночастиц от твёрдой фазы. Реакция характеризуется хорошей воспроизводимостью и высокой технологичностью. По данным ПЭМ размеры кристаллов кремния в дисперсии составили 2,2 - 8,4 нм.

#### *Гетерогенный синтез (образец 32).*

Тетраэтилортосиликат (ТЭОС) в количестве 20 мл смешивают с 4 ммоль Na при комнатной температуре и нагревают с целью плавления и диспергирования натрия до частиц размером 1-3 мм. При 100 °С к смеси добавляют mmimI в количестве 1,8 ммоль. Реакцию проводят в сосуде Шлэнка с обратным холодильником и магнитной мешалкой в

атмосфере аргона в течение 2 – 3 часов. По окончании взаимодействия на дне сосуда Шленка наблюдается кристаллический осадок, выше осадка располагается оранжевый слой избытка ИЖ, над которым наблюдается желтая дисперсия нанокремния в ТЭОСе.

По данным ПЭМ размеры кристаллов кремния в дисперсии составили 2-6 нм.

### 2.3.3. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного органическими лигандами.

#### 2.3.3.1. Нанокремний, стабилизированный перфторбутилом и бутилом.

Синтез дисперсий нанокремния, стабилизированных органическими лигандами, можно в общем виде представить следующей схемой:

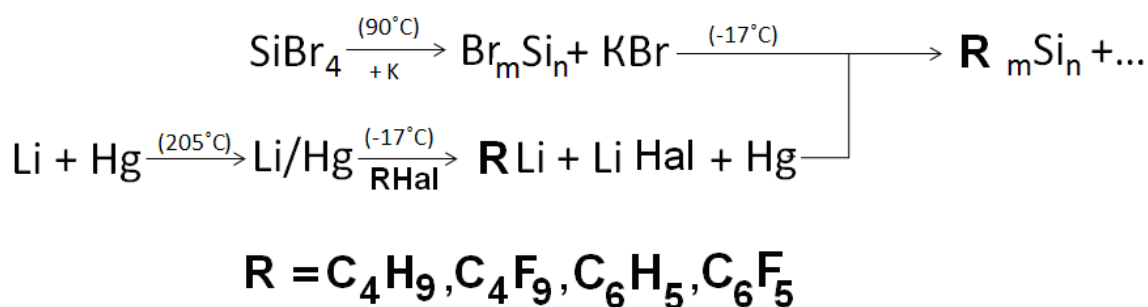


Рис. 2. Схема синтеза (в глиме) нк-Si, стабилизированного органическими лигандами.

Заметим, что термин «лиганд» принят в «нанохимической» литературе и означает, в отличие от традиционного понимания, наличие ковалентной химической связи поверхностных атомов наночастицы с радикалами модификаторов.

Синтез нк-Si с перфторбутильными лигандами на поверхности (FBU-нкSi) осуществлялся в несколько этапов [145] (образец 33).

Синтез дисперсии нк-Si с бромидными лигандами на поверхности протекает в сосуде Шленка с магнитной мешалкой. Сосуд продувается аргоном и в него добавляется осушенный 1,2-диметоксиэтана и металлического калия. Смесь нагревали до 85° С на глицериновой бане. Калий диспергируется до частиц размером 1 – 3 мм в диаметре. Далее в токе аргона добавляли раствор SiBr<sub>4</sub> в 1,2-диметоксиэтана. Возникает фиолетовое окрашивание. Через 1 час образовывается дисперсия желтого цвета, суммарное время реакции - 2 часа.

Содержание бромид-ионов на поверхности нк-Si определяется посредством титрования полученной дисперсии 0,04 М раствором КОН. Для получения алкилирующего агента – перфторбутиллития – используется перфторбутилиодид C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I с 20%-ным его избытком по отношению к количеству бромидных лигандов нк-Si и литий в форме амальгамы с учётом 10%-ного его избытка по отношению к C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I.

Синтез амальгамы лития проводится в сосуде Шлэнка с воздушным холодильником и хлоркальциевой трубкой на выходе холодильника. Сосуд продувается аргоном, добавляется в него ртуть и литий, вся смесь нагревается на масляной бане до 200° С. В токе аргона ртуть и литий перемешивается несколько секунд до гомогенного состояния и охлаждается до комнатной температуры.

Синтез перфторбутиллития осуществляется в том же сосуде Шлэнка, в котором была приготовлена амальгама лития. Сосуд помещается в баню с охлаждающей смесью (лед с NaCl) при температуре -17° С, добавляется диметоксиэтан и перфторбутилиодид и перемешивается при помощи магнитной мешалки в течение 50 мин.

Прививка перфторбутильных лигандов на поверхность нк-Si с бромидными лигандами выполняется в сосуде Шлэнка с перфторбутиллитием при -17° С. В него добавляется дисперсия нк-Si с бромидными лигандами на поверхности, полученной на первой этапе. Время реакции при перемешивании составляет 1 час. Цвет дисперсии – интенсивный темно-желтый.

Полученная дисперсия нк-Si с оболочкой из перфторбутильных лигандов обрабатывается в течение одной минуты сухим хлористым водородом для удаления избытка перфторбутиллития. Над ртутью образовывалась желтая дисперсия нк-Si с перфторбутильными лигандами.

Синтез нк-Si с бутильными лигандами (Bu-нкSi) выполняли в аналогичных условиях (образец 34). Замена бромидных лигандов на бутильные с помощью литийорганических соединений вместо обычно применяемого процесса гидросилилирования была избрана для того, чтобы прививка лигандов на поверхность нк-Si проводилась в одинаковых условиях как для перфторбутильных, так и для бутильных лигандов с целью сопоставимости результатов.

### **2.3.3.2. Нанокремний, стабилизированный перфторфенилом и фенилом.**

Синтез нанокристаллов кремния (нк-Si) с перфторфенильными лигандами на поверхности (FPh-нкSi) осуществлялся в несколько этапов (образец 35) [146-148].

Синтез дисперсии нк-Si с бромидными лигандами проводили в сосуде Шлэнка с магнитной мешалкой. Сосуд продували аргоном и добавляли в него 50 мл осушенного 1,2-диметоксиэтана и 2,62 г (68 ммоль) металлического калия. Смесь нагревали до 85° С. Калий диспергировался до частиц размером 1 – 3 мм в диаметре. Далее в токе аргона добавляли раствор 5,43 г (15 ммоль) SiBr<sub>4</sub> в 10 мл диметоксиэтана. Через 1 час образовывалась дисперсия желто-коричневого цвета, суммарное время реакции - 2 часа.

Содержание бромид-ионов на поверхности нк-Si определяли посредством титрования 1 мл полученной дисперсии 0,04 М раствором КОН. Концентрация бромид-ионов, связанных с поверхностью нк-Si, составляла 0,2 моль/л. Бромпентафторбензол  $C_6F_5Br$  с 20%-ным его избытком по отношению к количеству бромидных лигандов нк-Si и литий в форме амальгамы с учётом 10%-ного его избытка по отношению к  $C_6F_5Br$  использовались для получения алкилирующего агента – перфторфениллития

Синтез амальгамы лития проводили в сосуде Шлёнка. Сосуд продували аргоном, добавляли в него 31,13 г (155 ммоль) ртути и 0,092 г (13 ммоль) лития, нагревали на масляной бане до 200° С. В токе аргона ртуть и литий перемешивали до гомогенного состояния и охлаждали амальгаму до комнатной температуры.

Синтез перфторфениллития осуществляли в том же сосуде Шлёнка, в котором была приготовлена амальгама лития, при температуре -17° С: добавляли 5 мл диметоксиэтана и 0,74 мл (1,65 ммоль) бромпентафтор-бензола и перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 50 мин.

Замену бромидных лигандов перфторфенильными выполняли при температуре -17° С в сосуде Шлёнка с перфторфениллитием. В него добавляли 25 мл дисперсии нк-Si с бромидными лигандами на поверхности, полученной на первом этапе. Время реакции при перемешивании составляло 1 час. Цвет дисперсии – интенсивный темно-желтый.

Полученную дисперсию нк-Si с оболочкой из перфторфенильных лигандов обрабатывали в течение одной минуты сухим хлористым водородом для удаления избытка перфторфениллития. Над ртутью образовывалась желтая дисперсия нк-Si с перфторфенильными лигандами.

Синтез с использованием  $SiCl_4$  проводили по той же схеме (образец 36).

Замену бромидных лигандов на фенильные (образец 37) выполняли аналогичным образом.

#### **2.3.4. Синтез нанокремния для экспериментов по твердотельному ЯМР**

Образец 38. Реагенты: 1,2-диметоксиэтан (глим) – 60 мл, калий – 0,070 моля; тетрабромид кремния - 0,016 моля.

Сосуд Шлёнка с магнитной мешалкой и обратным холодильником продували аргоном и добавляли в него 50 мл 1,2-диметоксиэтана и 0,070 моль калия. Содержимое нагревали до 85 °С на глицериновой бане, при этом калий диспергировался до шариков размером 1 – 3 мм в диаметре. Далее в токе аргона добавляли раствор 0,016 моля  $SiBr_4$  в 10 мл 1,2-диметоксиэтана. Возникла фиолетовая пена, которая оседала по мере протекания реакции и через час образовывалась желтая дисперсия. Время реакции - 3

часа. Дисперсия отделялась от осадка, и растворитель упаривался в вакууме. Полученный порошок помещался в ВМУ-ротатор в сухой камере. О синтезе нанокластеров кремния в указанных условиях свидетельствуют результаты, опубликованные нами ранее [145-147].

Образец 39. синтезирован аналогично образцу 38 с тем отличием, что количество растворителя 1,2- диметоксиэтана во время синтеза было уменьшено до 35 мл.

Образец 40. Реагенты: толуол – 35 мл, Na – 0.07 моля (с 10% мольным избытком) и SiBr<sub>4</sub> – 0.016 моля.

Сосуд Шленка с магнитной мешалкой наполняли аргоном, добавляли 30 мл толуола и 0,07 моля натрия, предварительно диспергированного в толуоле ультразвуком до сферических частиц диаметром 1 – 1,5 мм. Содержимое нагревали на глицериновой бане до 85 °С. Затем раствор 0,016 молей SiBr<sub>4</sub> в 5 мл толуола был добавлен в реактор под аргоном. Время реакции составило 2 часа.

Образец 41. Реагенты: SiBr<sub>4</sub> – 0.016 моля; K – 0.08 моля (с 15% мольным избытком); mmimI – 0,009 моля и глим – 50мл.

Сосуд Шленка с магнитной мешалкой наполняли аргоном, добавляли 40 мл глима и 0,08 моля калия. Реактор нагревали на глицериновой бане до 85 °С и добавляли mmimI. Наблюдали желто-красное окрашивание раствора. Далее сосуд нагревали до 90 °С и под аргоном добавляли раствор 0.016 молей SiBr<sub>4</sub> в 10 ml глима. Цвет дисперсии изменился до желто-коричневого. Время реакции составило 5 часов.

Образец 42. Реагенты: SiBr<sub>4</sub> – 0.008 моля; Na – 0.04 моля; mmimI – 0.004 моля и толуол 50 ml.

Сосуд Шленка с магнитной мешалкой наполняли аргоном, добавляли 40 мл толуола и 0,03 моля натрия. Реактор нагревали на глицериновой бане до 100 °С и добавляли mmimI. Наблюдали желто-красное окрашивание раствора. Под аргоном добавляли раствор 0.008 молей SiBr<sub>4</sub> в 10 мл толуола. Цвет дисперсии изменился до коричневого. Через час цвет раствора стал черным. Время реакции составило 6 часов. После охлаждения наблюдали черный осадок на дне сосуда Шленка, над осадком – интенсивно-желтая дисперсия нанокремния.

Образец 43. Реагенты: SiBr<sub>4</sub> – 0.008 моля; K – 0.04 моля; mmimI – 0.004 моля и толуол 35мл.

Сосуд Шленка с магнитной мешалкой наполняли аргоном, добавляли 30 мл толуола и 0,04 моля калия. Реактор нагревали на глицериновой бане до 90 °С и добавляли mmimI. Под аргоном добавляли раствор 0.008 молей SiBr<sub>4</sub> в 5 мл толуола. Наблюдали коричневый цвет объемной фазы. Через 60 мин цвет раствора стал черным. Время реакции составило

5 часов. После охлаждения наблюдали черный осадок на дне сосуда Шленка, над ним – желтая дисперсия нанокремния. Дисперсию декантировали. К черному осадку добавляли 10 мл толуола и пропускали сухой HCl в течение 15 мин для удаления следов металлического калия. Затем добавляли 10 мл глина и грели при 90 °С в течение 90 мин. Осадок изменил цвет с черного на коричневый. Растворители отгонялись, коричневый осадок выделялся в сухой камере для ЯМР исследований.

## 2.4. Электронно-микроскопические исследования нанокремния.

### 2.4.1. Плоские кристаллы нанокремния (2D квантовые структуры).

В последние три-четыре года возник устойчивый интерес к двумерным нанокристаллам полупроводников [149-151]. Высказано мнение [152], что нельзя получить без подложки слои кремния моноатомной толщины, подобные графену, т.е. все 2D структуры кремния должны иметь определенную толщину. Нами проведены систематические электронно-микроскопические исследования на различных электронных микроскопах (см. список аппаратуры) образца 35, синтезированного 6 раз подряд, соответственно 35-1, 35-2, ..., 35-6. Во всех синтезах получены плоские нанокристаллы кремния без подложек в виде сэндвича, внешние слои которого образованы перфторфенильными лигандами, а между ними располагается плоский нанокристалл кремния. С другими лигандами (фенильными, карбеновыми, алкильными, перфторбутильными, галоидными) подобных образований нами не наблюдалось.

Схематически структура образца 35 может быть представлена им образом:

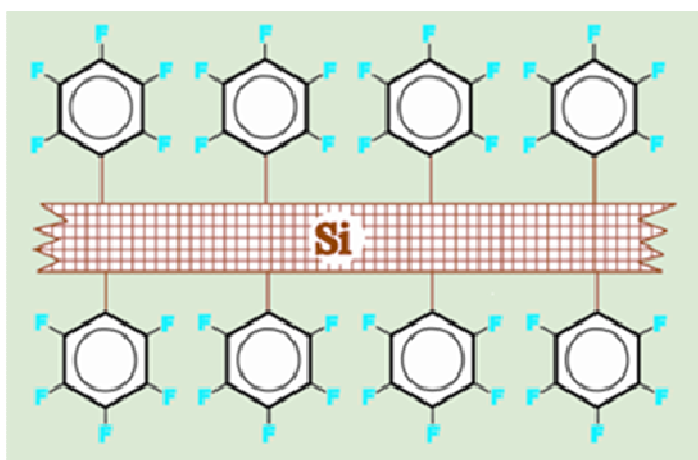


Рис.3. Плоский нанокристалл кремния, стабилизированный перфторфенильными лигандами [147].

В сранении с плоскими кристаллами, полученными нами, графеноподобные моноатомные слои [153] являются не кристаллами, а полимерными молекулярными образованиями. В результате исследования полученных препаратов методом ПЭМ оказалось, что они содержат из наночастицы двух типов: большого и малого размеров. Средний диаметр малых наночастиц составляет  $4,0 (\pm 0,5)$  нм (рис.4.). Дифракционный анализ показал, что малые наночастицы кремния аморфны: электронограмма содержит только гало-кольца, характерные для аморфных частиц.

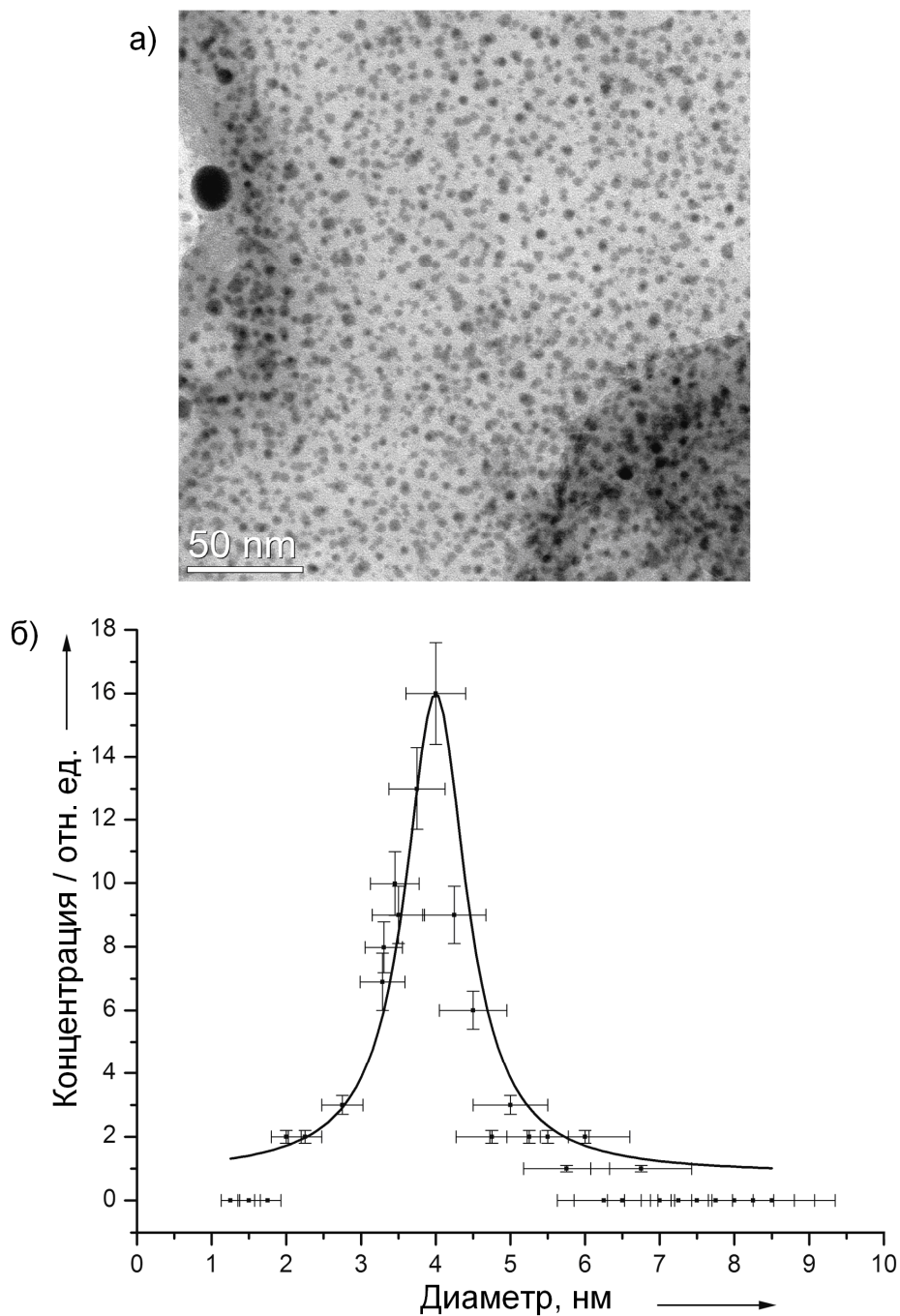


Рис.4. ПЭМ изображение в режиме светлого поля (а) и функция распределения по размерам (б) сферических наночастиц кремния [147] (образец 35).

Морфология и структура синтезированных наночастиц были изучены ПЭМ в двух режимах. В режиме светлого поля (BF TEM мода) и в сканирующем режиме темного поля (STEM, “Z-contrast”) - рис.5. Следует отметить, что контраст изображения наблюдаемых частиц (BF TEM мода) довольно слабый. Частички разрушаются при облучении электронным пучком с энергией 300 кВ в течение 2-3 с (дифракционная картина полностью исчезает).

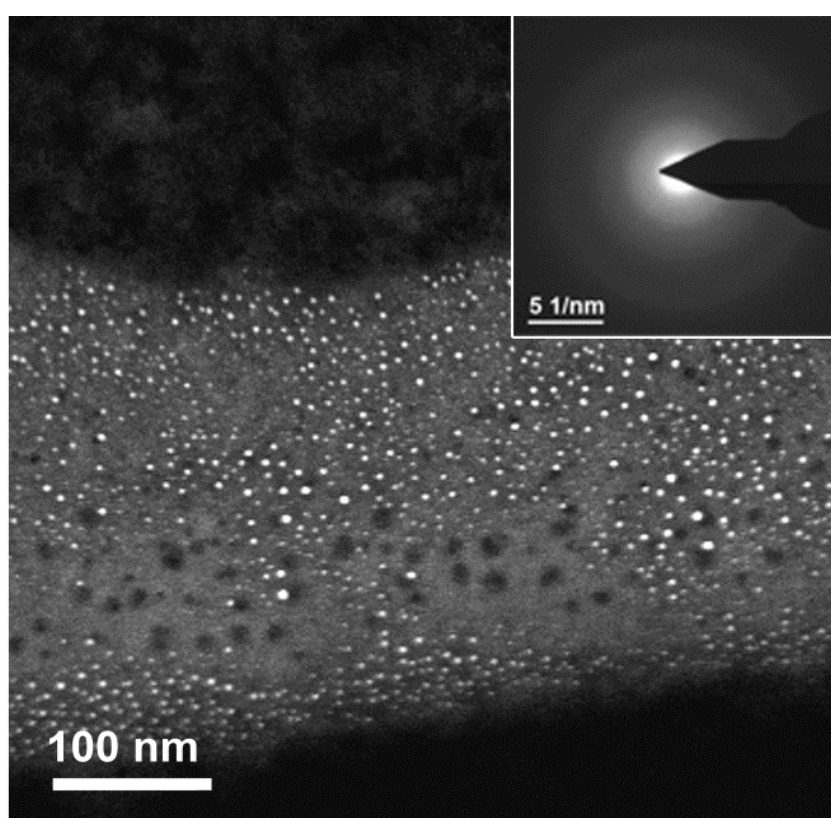


Рис.5. ПЭМ фото, полученное в сканирующем режиме темного поля (STEM, HAADF, “Z-contrast”) от сферических наночастиц. Вставка: дифракционная картина от аморфных частиц нанокремния [147].



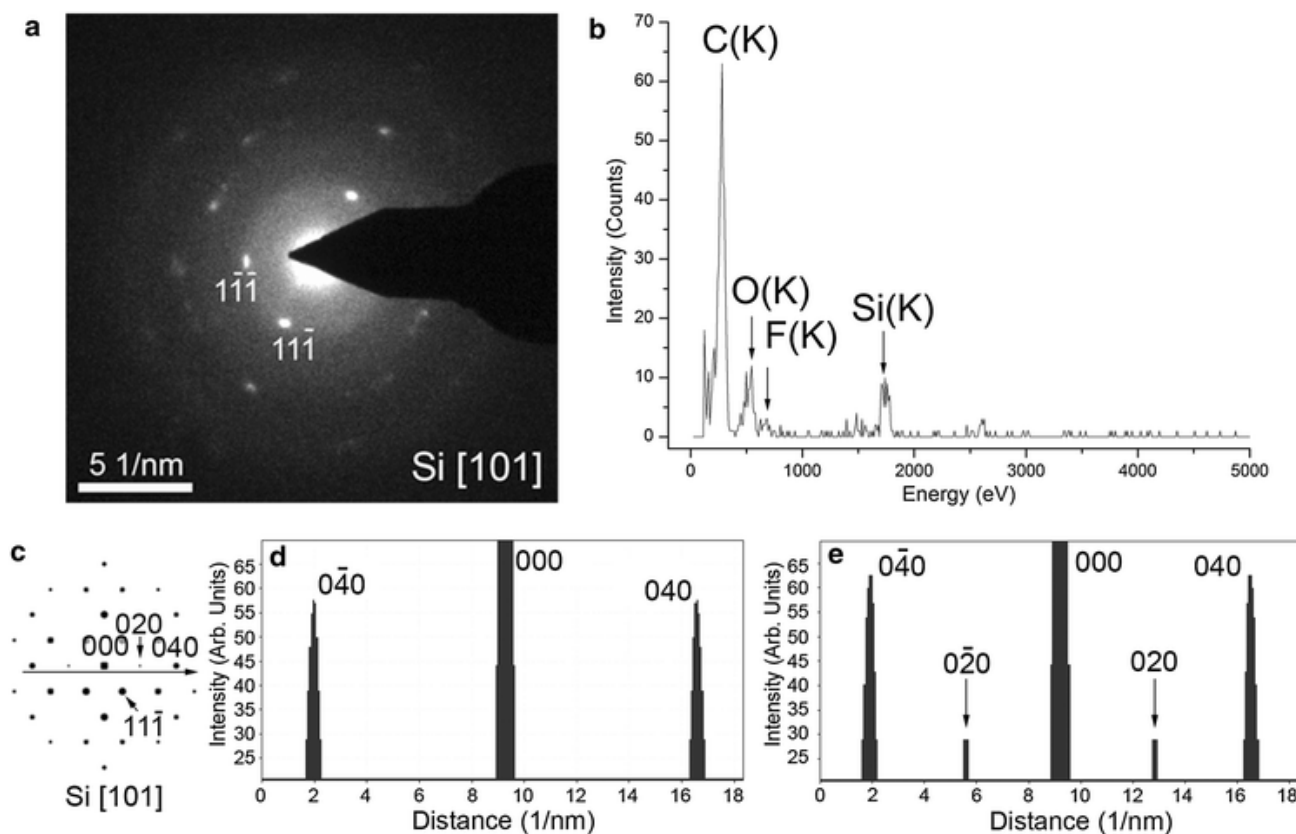


Рис.6. Картина точечной дифракции, индцированная при [101] Si зоне осей (а), EDX спектр от плоских кристаллических частиц Si (b), картина электронной дифракции, полученная в результате компьютерной симуляции от динамически выбранной площади (с), рассчитанные интенсивности профилей рефлексов в направлении [010] для кристаллов толщиной 9 нм (d) и 10 нм (е), соответственно [147].

При сканировании по образцам также были получены и точечные электронограммы (рис.6а), свидетельствующие о том, что в образцах содержатся наночастицы с кристаллической упорядоченностью. Расположение рефлексов на электронограммах соответствует кубической элементарной ячейке кремния. От областей образцов, дающих точечную картину дифракции, получены изображения высокого разрешения (рис.7-8). Можно видеть, что кристаллические частицы имеют линейные размеры 25 нм и более в плоскости нанокристаллов. Анализ контраста на изображениях вблизи границ (кристаллическая частица)/(углеродная поддерживающая подложка) свидетельствует о том, частицы представляют собой тонкие пластины (2D структуры). Методом атомно-силовой микроскопии была оценена толщина ламеллярных нанокристаллов. Её величина оказалась в среднем около 3,3 нм.

Энергодисперсионный анализ (рис.6b ) показал, что плоские наночастицы кремния кроме ожидаемых кремния, углерода и фтора содержат примесь кислорода. Бром и хлор, по-видимому, находятся в виде примеси хлоридов и бромидов лития.

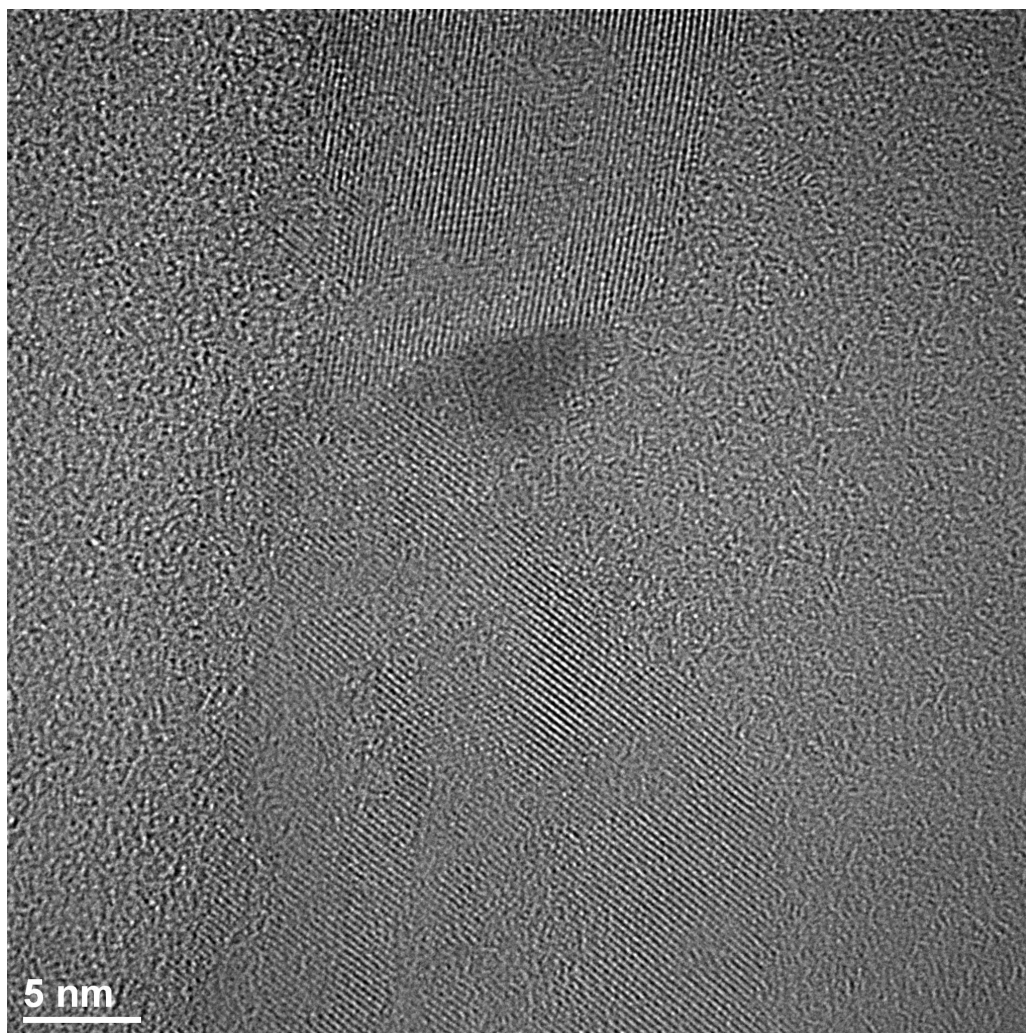


Рис.7. ПЭМ изображение высокого разрешения 2D-структур кремния, стабилизированных перфторфенильными лигандами (образец 35-1) [146].

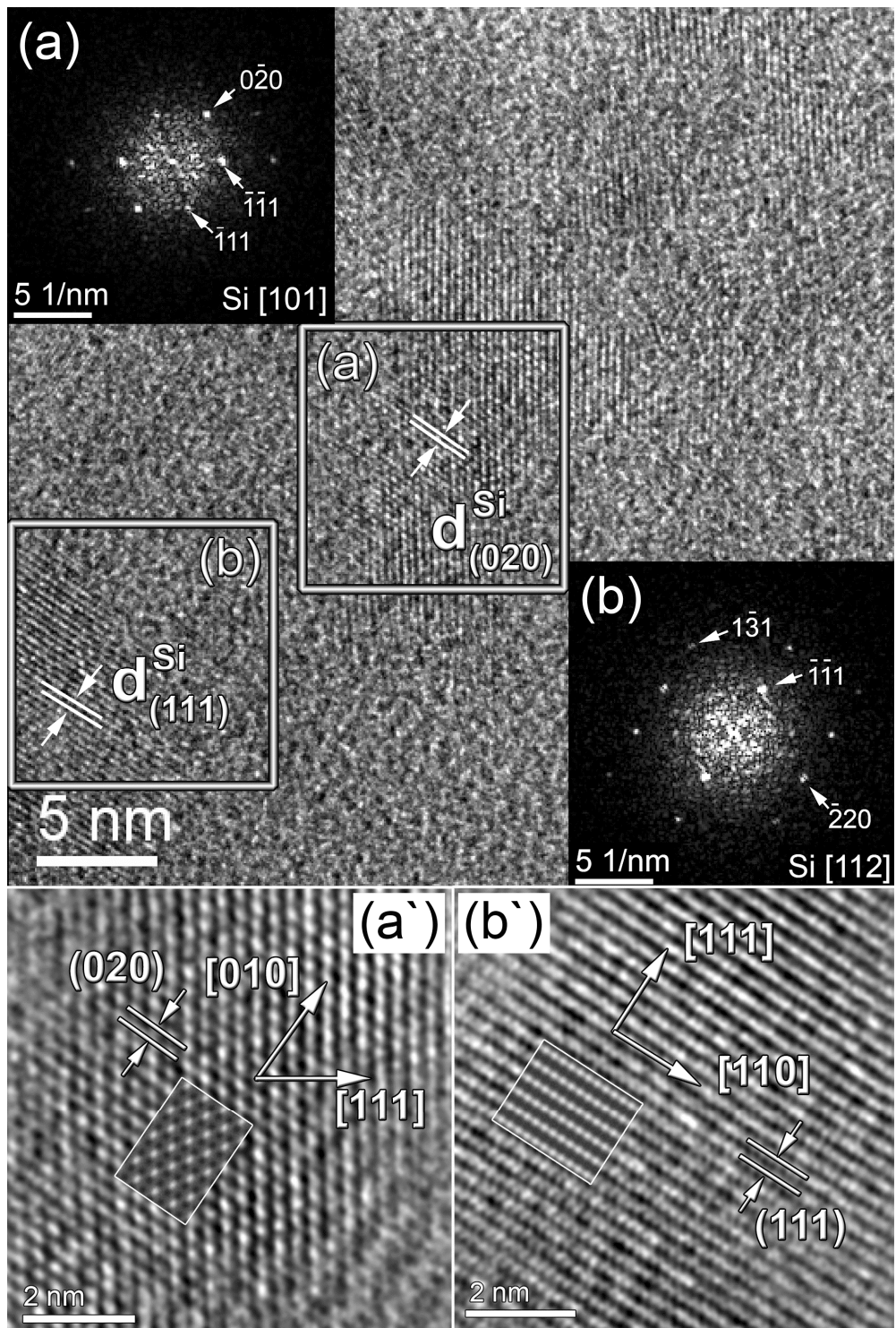


Рис. 8. ПЭМВР изображение плоского кристалла нанокремния. Вставки: дифрактограммы выбранных квадратных областей (a) и (b), относящихся к  $[101]$  и  $[112]$  осям зоны, соответственно (образец 35-2). Симуляция фильтрованного изображения (вставки) выполнена для двух случаев: дефокус 65.5 нм и предполагаемая толщина 6.9 нм (a'); дефокус 64.5 нм и предполагаемая толщина 9.3 нм (b') [147] (образец 35).

## 2.4.2. Квантовые точки.

Методом ПЭМ и ПЭМВР были выполнены систематические исследования синтезированных дисперсий нанокремния.

### 2.4.2.1. ПЭМВР изображения наночастиц кремния, полученных с использованием ТЭОС.

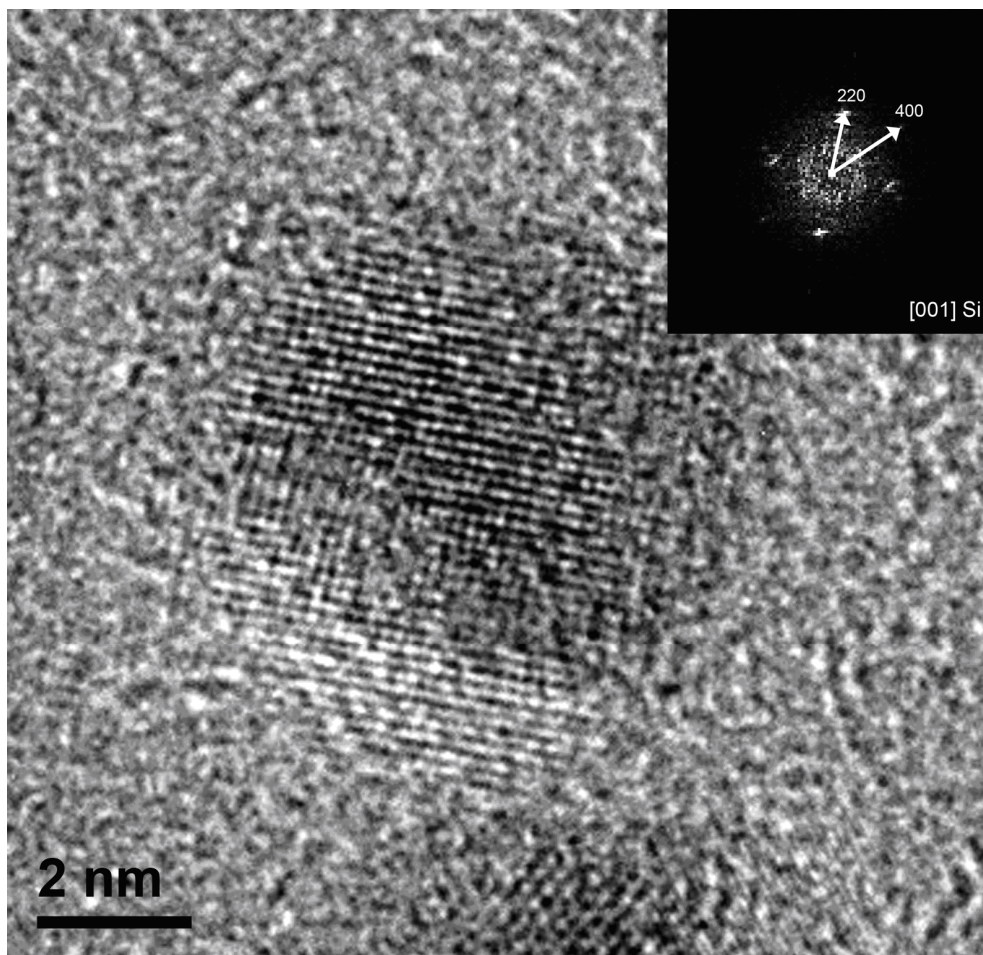


Рис.9. ПЭМВР фото наночастицы кремния для системы ТЭОС– $\text{NaBH}_4$ –ИЖ–диглим (I) и дифрактограмма от этого изображения (на вставке). Нанокристаллы кремния, полученные в результате гомогенного синтеза (образец 31), имеют алмазоподобную структуру, характерную для крупнокристаллического кремния.



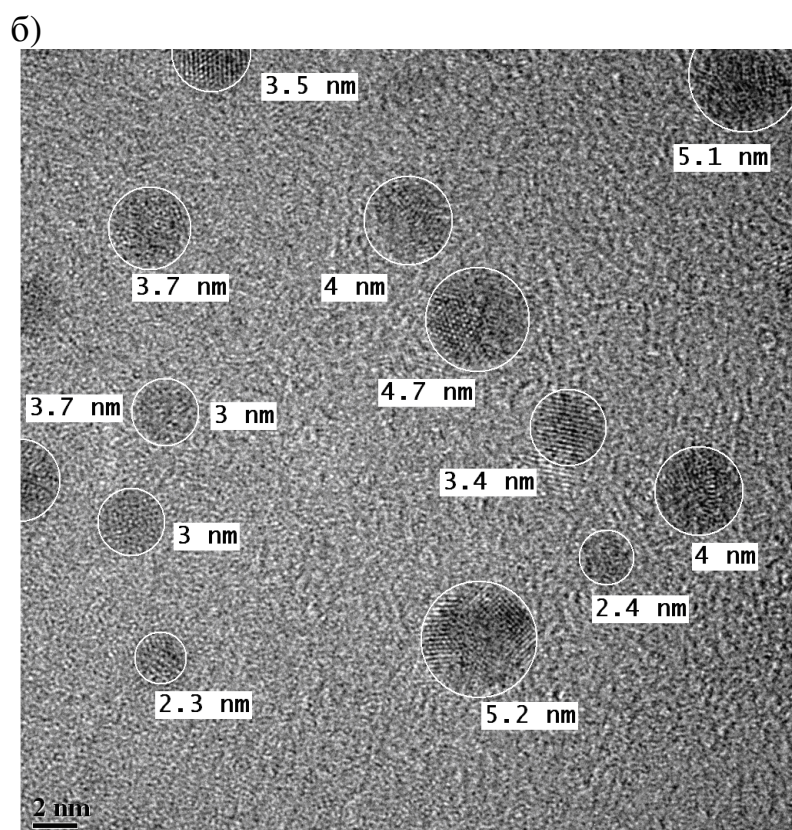
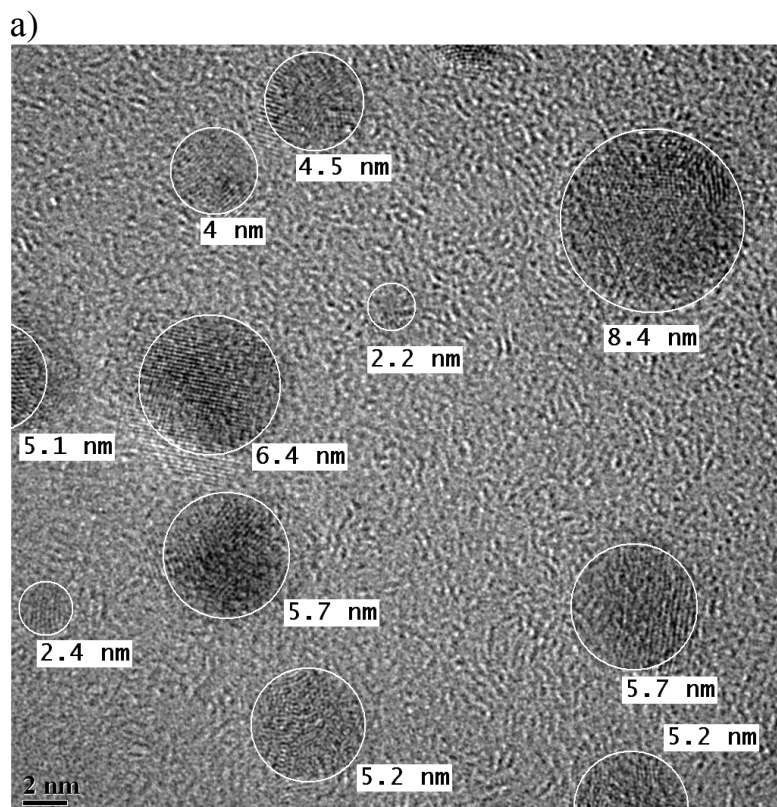


Рис. 10. ПЭМВР изображения наночастиц кремния а) и б), полученных в гомогенном синтезе ТЭОС– $\text{NaBH}_4$ –ИЖ–диглим (I). Разброс размеров нк-Si от 2,3 нм до 8,4 нм (образец 31).

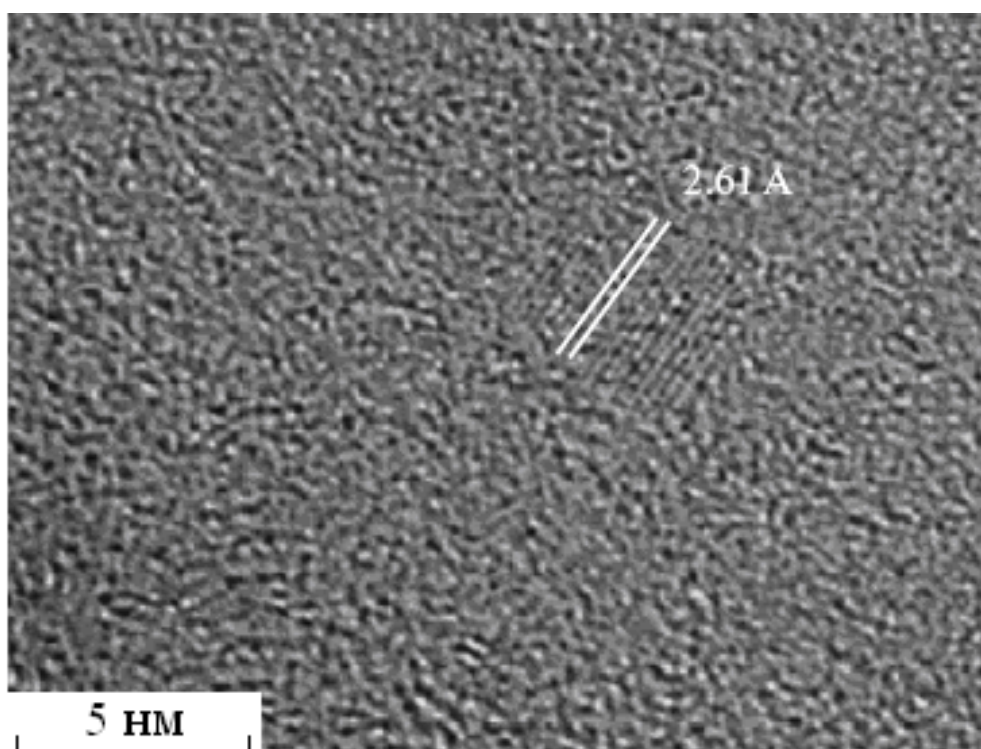


Рис. 11. ПЭМВР изображение наночастицы кремния (образец 32), полученной в результате гетерогенной реакции в системе II (ТЭОС–Na–ИЖ–диглим). Межплоскостное расстояние  $2,61 \text{ \AA}$  характерно для необычной ВС8 фазы кремния, полученной впервые в коллоидном синтезе в работе [117].

2.4.2.2. ПЭМВР изображения наночастиц кремния, стабилизированных органическими радикалами.

1) Наночастицы, стабилизированные перфторбутильными радикалами.

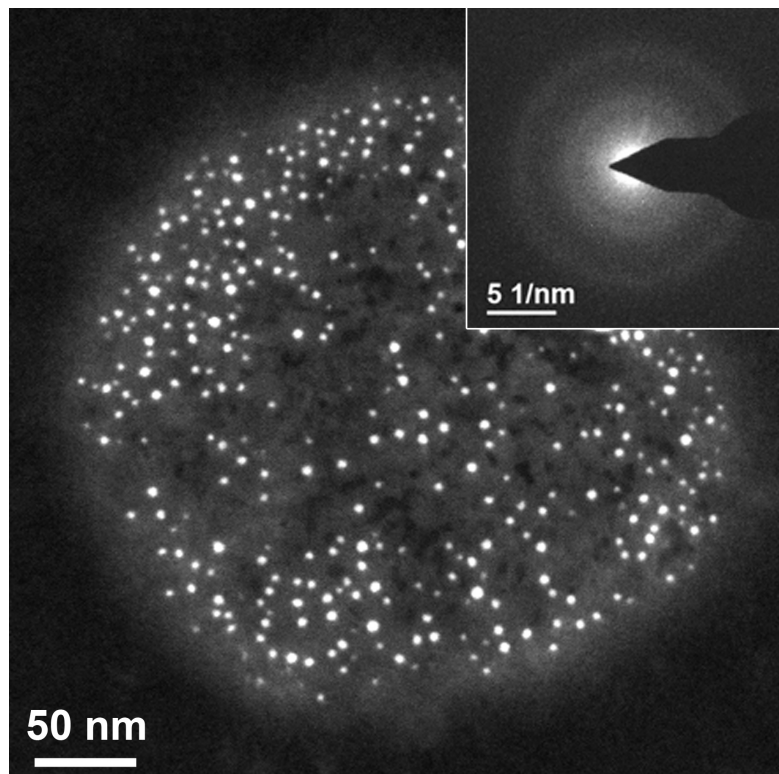


Рис.12. Обзорный ПЭМ снимок наночастиц кремния, стабилизированных перфторбутильными лигандами (образец 33). На вставке – дифрактограмма данного образца.

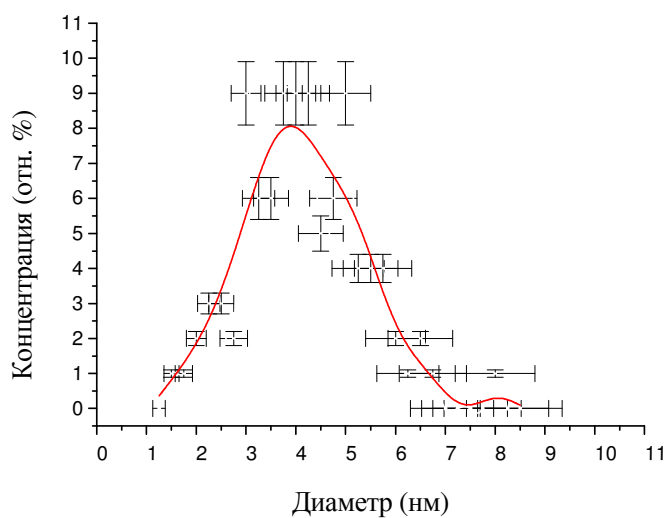


Рис. 13. Функция распределения по размерам FБу-нк-Si (образец 33).



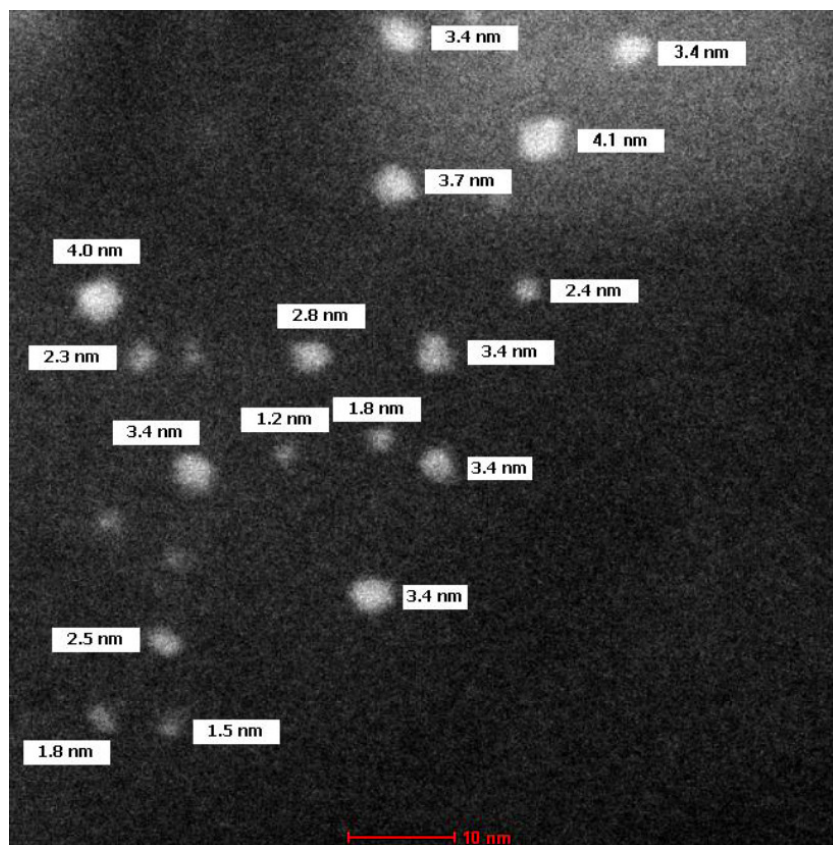


Рис. 14. ПЭМ изображение наночастиц кремния, стабилизированных перфторбутильными лигандами (образец 33).

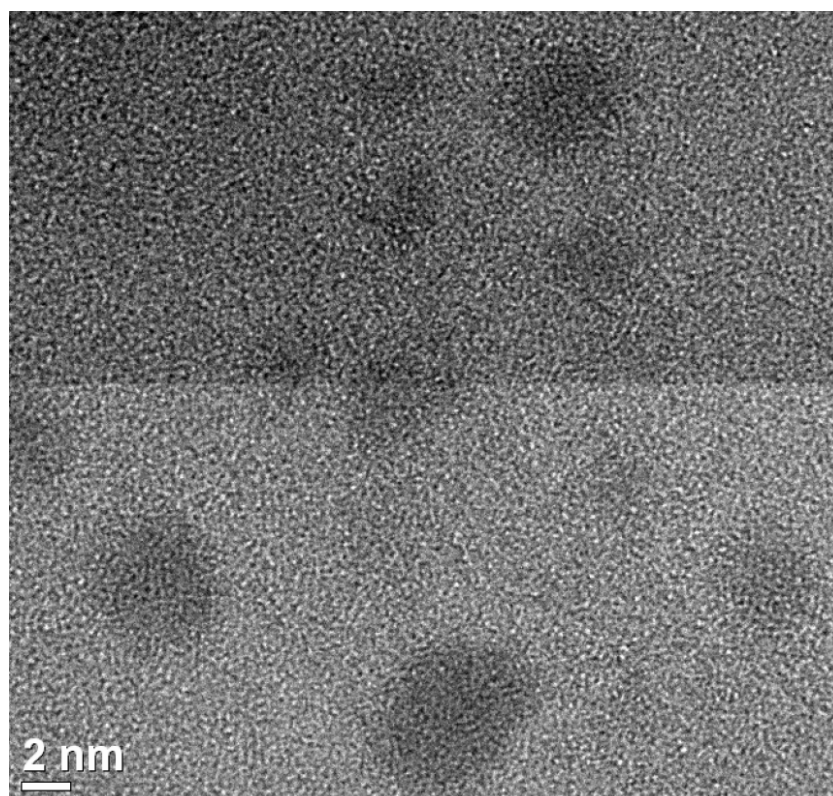


Рис. 15. ПЭМВР изображение наночастиц кремния (образец 33).



2) Наночастицы, стабилизированные бутильными радикалами.

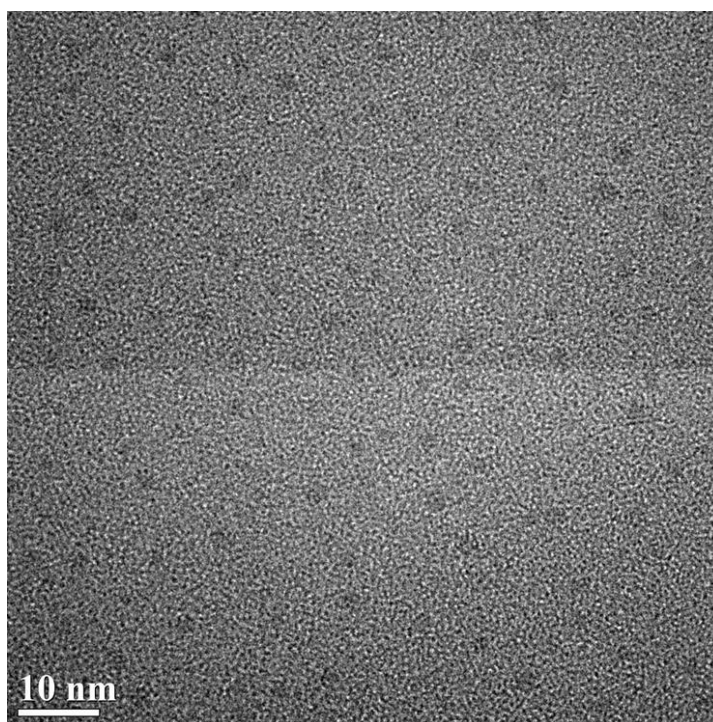


Рис.16. Обзорный ПЭМ снимок наночастиц кремния, стабилизированных бутильными радикалами (образец 34).

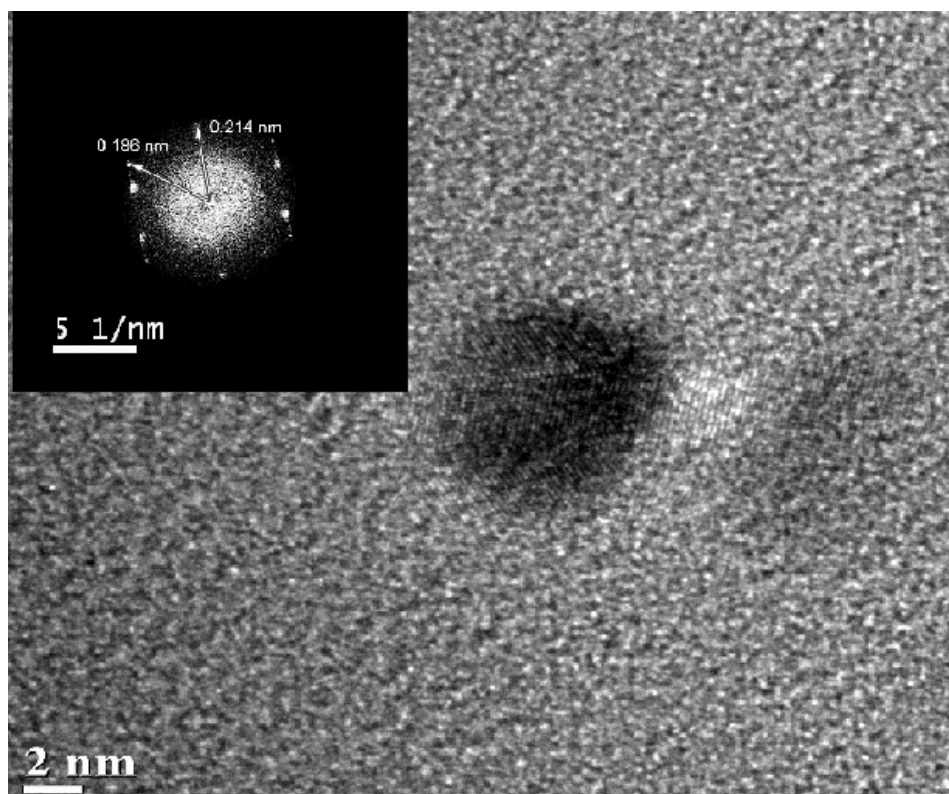


Рис.17. ПЭМВР изображение Ву-нк-Si (образец 34). На вставке – дифрактограмма данного образца.

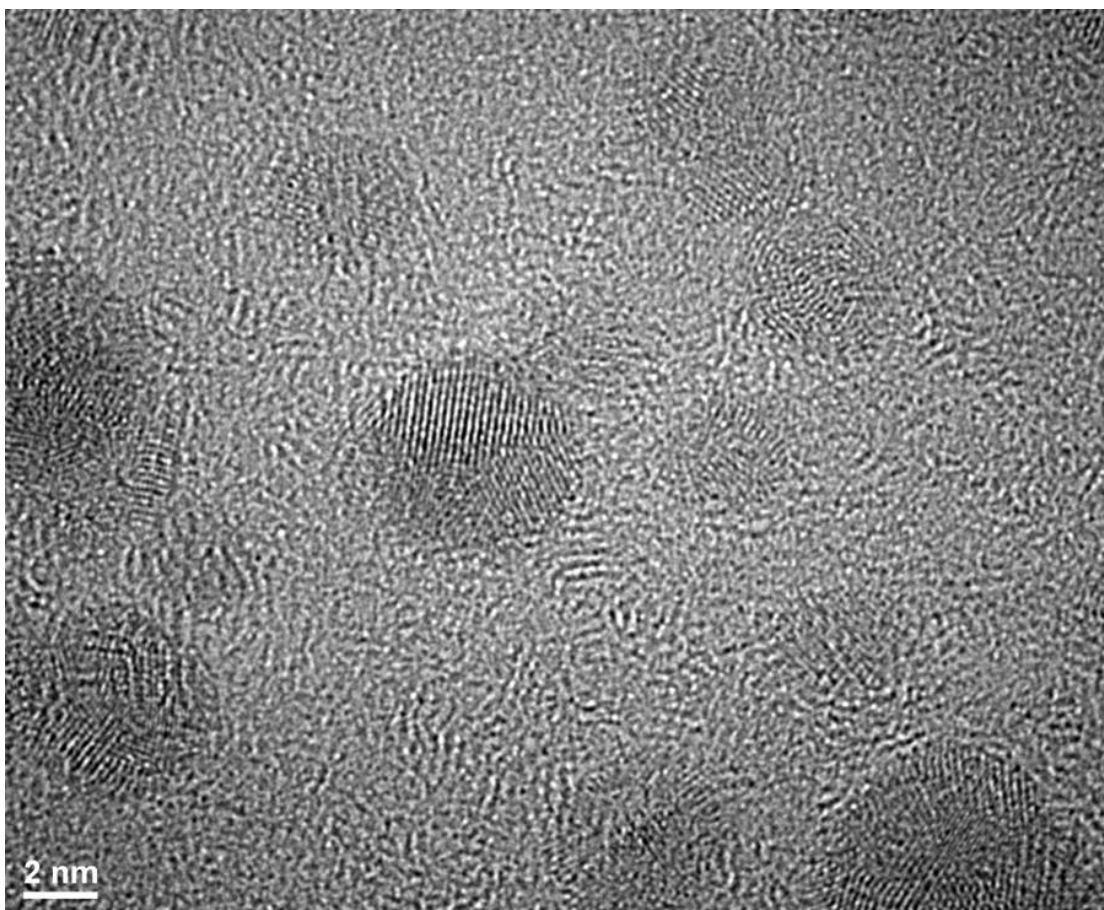


Рис. 18. ПЭМВР изображение Bi-nkSi (образец 34).

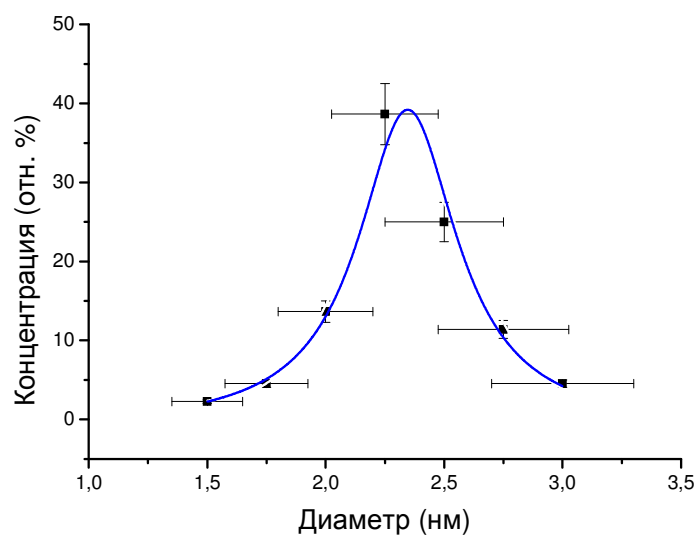


Рис. 19. Функция распределения по размерам Bi-nk-Si (образец 34).

### 3. Наночастицы, стабилизированные перфторфенильными радикалами.

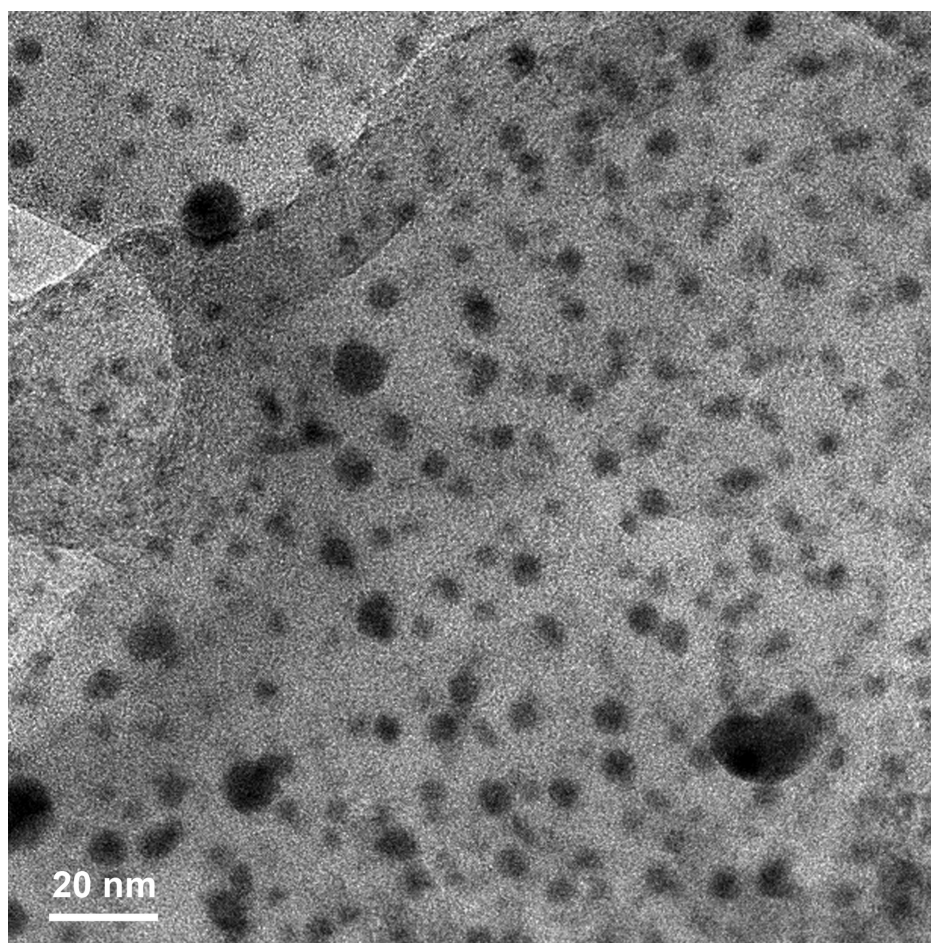


Рис. 20. Обзорное ПЭМ изображение FPh-нкSi (образец 36).

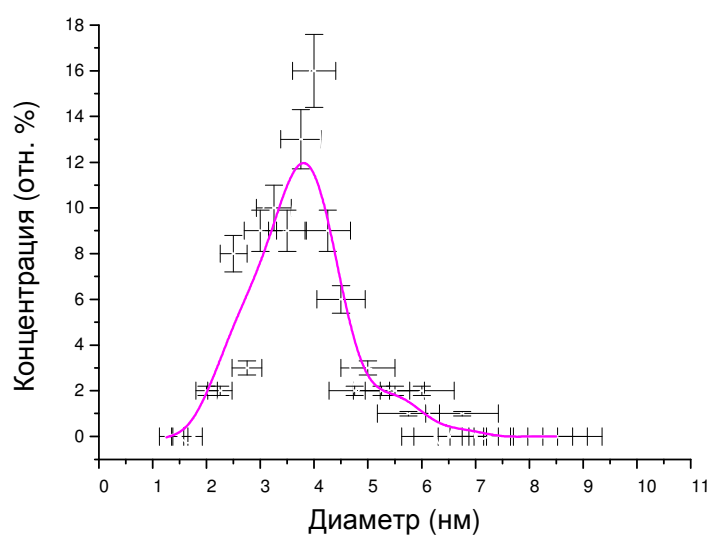


Рис. 21. Функция распределения по размерам FPh-нк-Si (образец 36).



#### 4. Наночастицы кремния, стабилизированные фенильными радикалами.

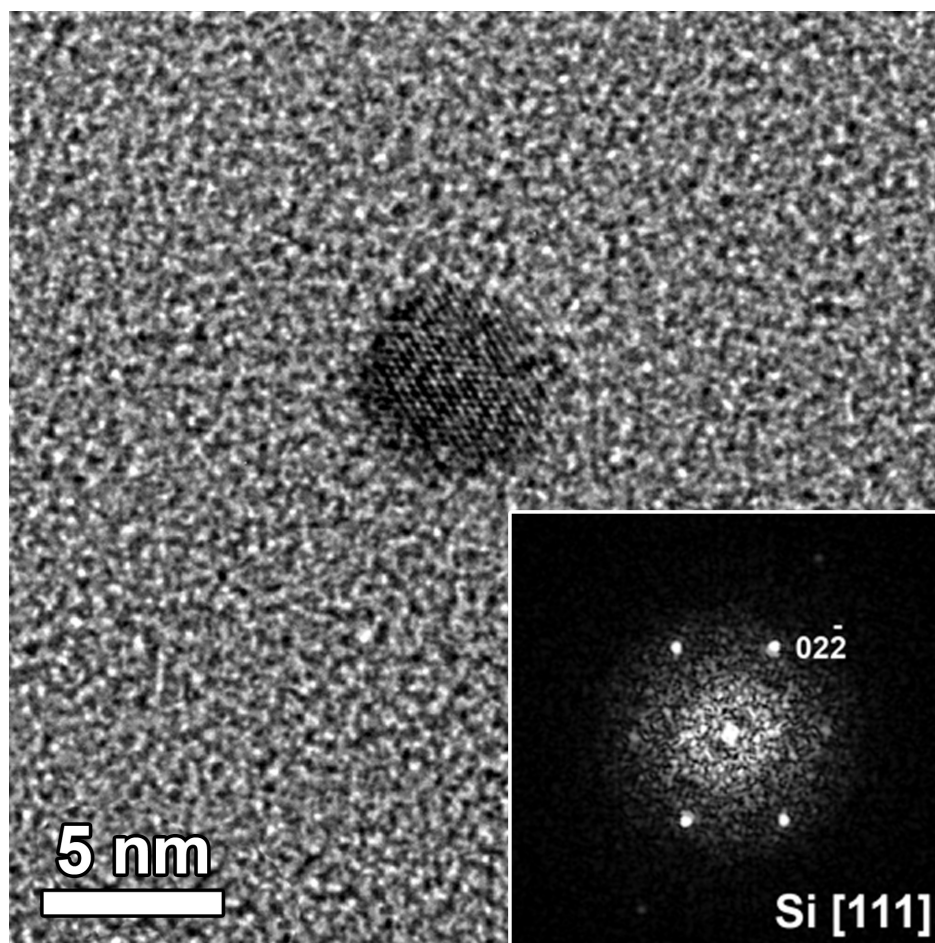


Рис. 22. ПЭМВР индивидуальной наночастицы кремния, стабилизированной фенильными радикалами. На вставке – дифрактограмма от данной частицы (образец 37)

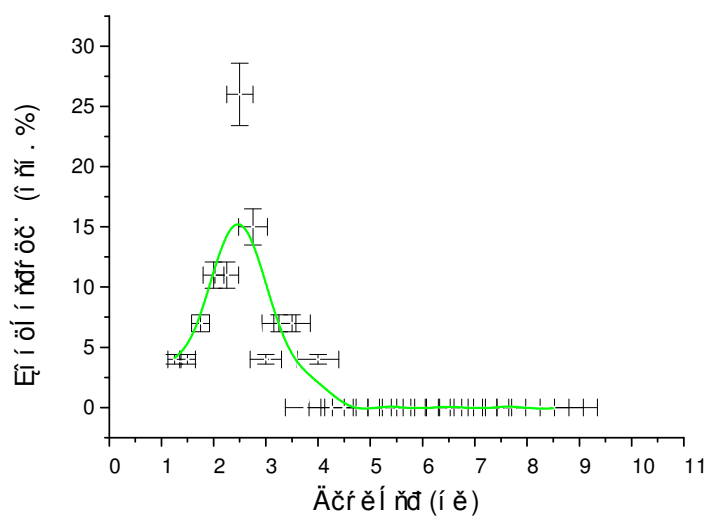


Рис. 23. Функция распределения по размерам Ph-нк-Si (образец 37).

## 5. Наночастицы кремния, стабилизированные азотгетероциклическими карбенами.

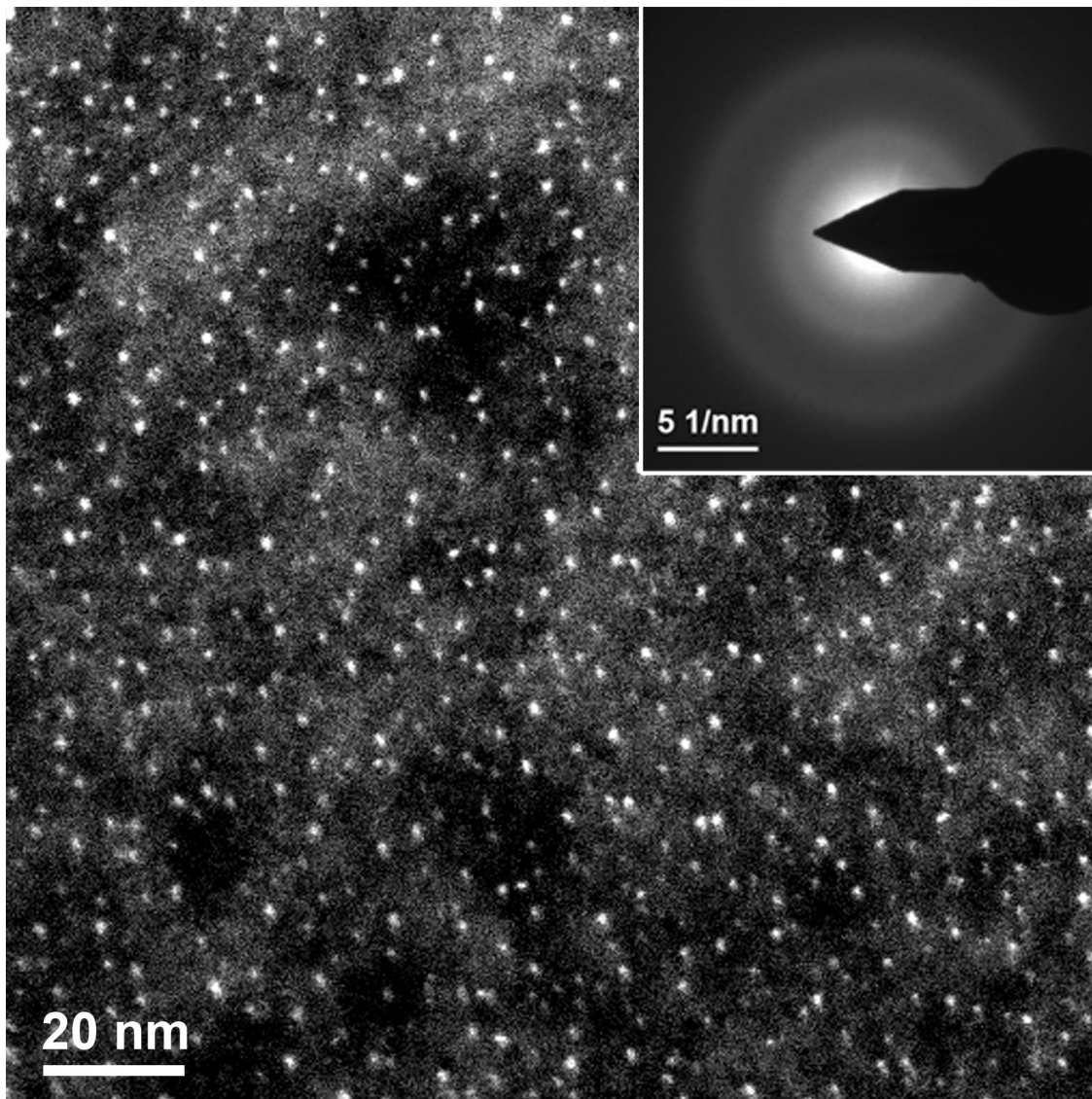


Рис. 24. ПЭМ изображение наночастиц кремния (в темном поле), стабилизированных карбеном, полученным взаимодействием калия с 1,3-диметилимидазолий иодидом и  $\text{SiBr}_4$  в глине (образец 19). На вставке – рентгенограмма образца 19.

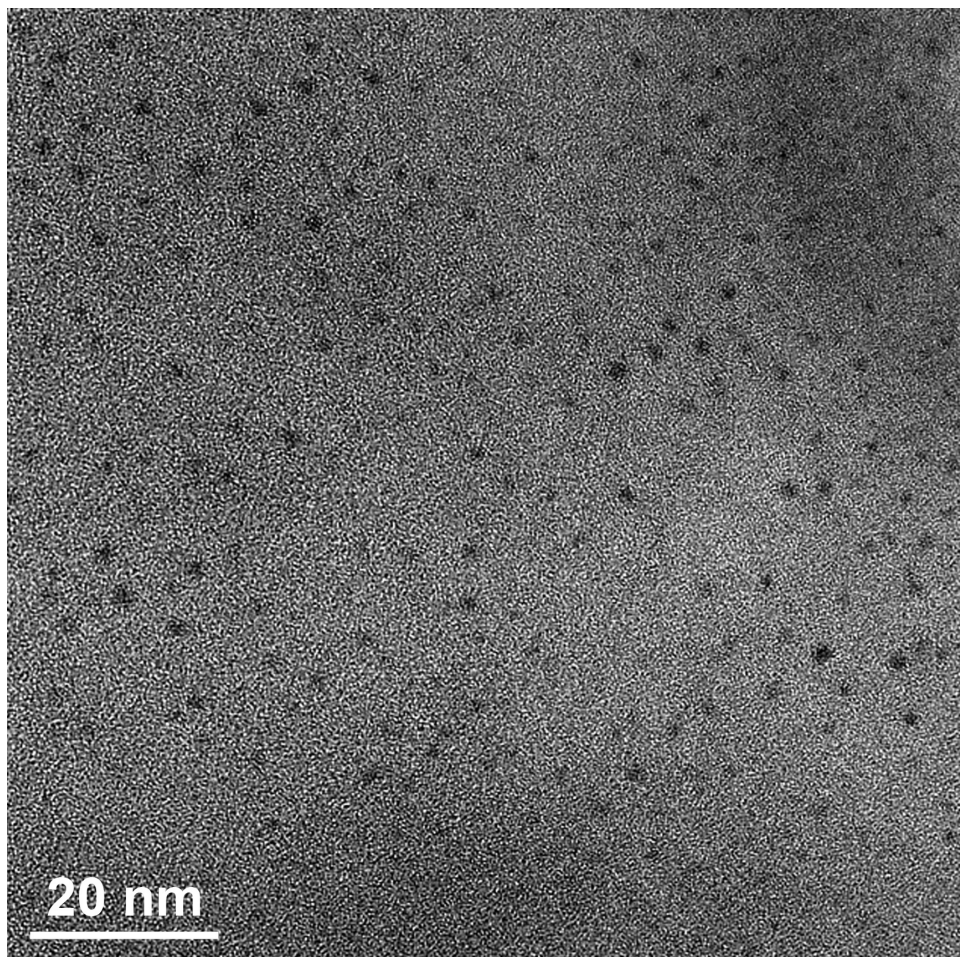


Рис. 25. Обзорное ПЭМ изображение ННС-нк-Si (образец 19).

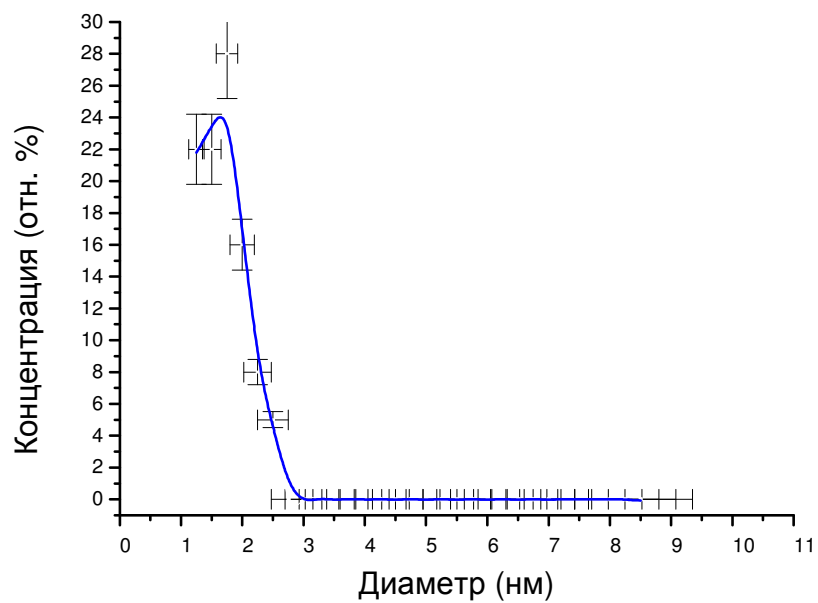


Рис. 26. Функция распределения по размерам ННС-нк-Si (образец 19).



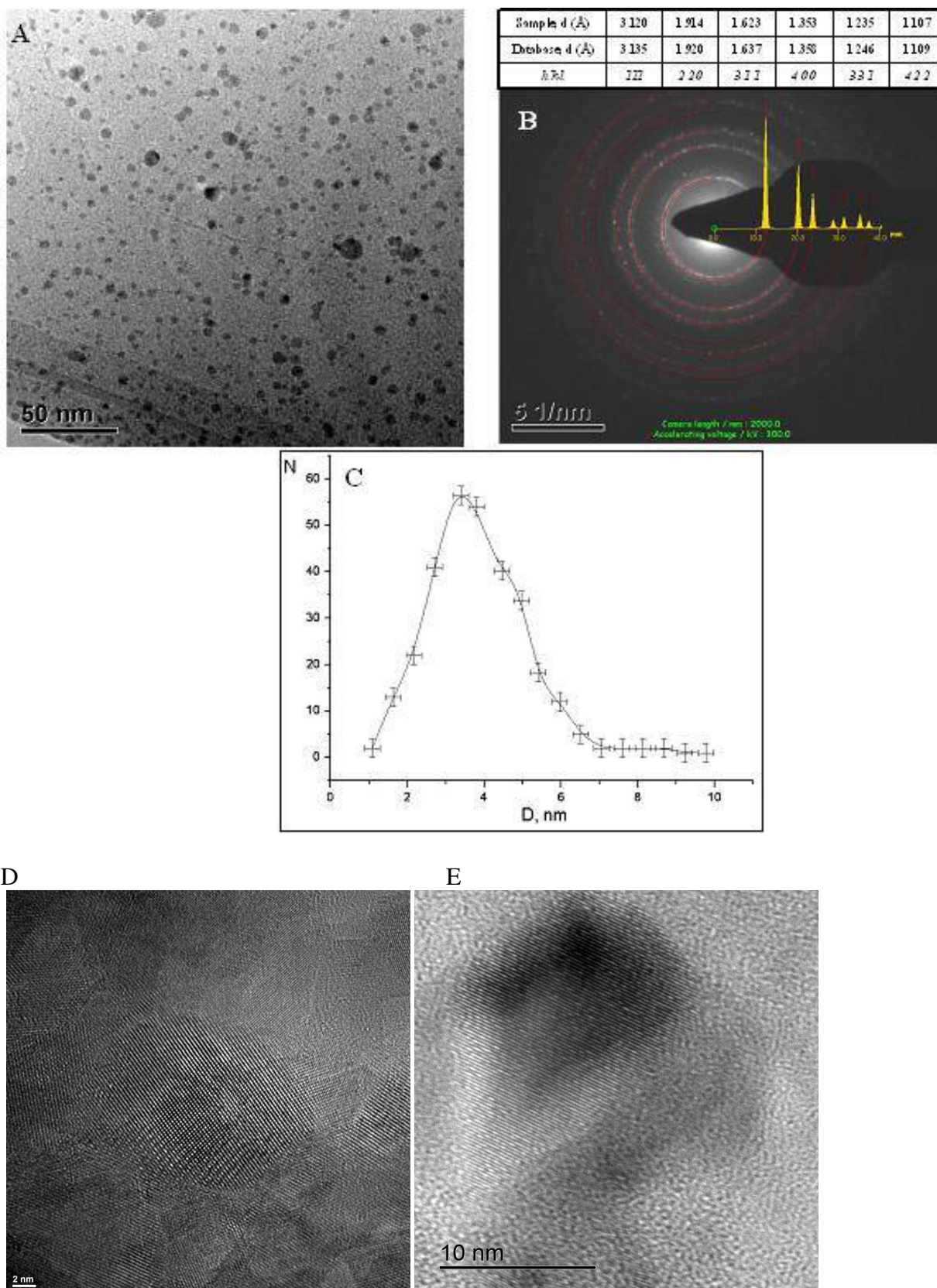


Рис. 27. А) Обзорное ПЭМ фото, В) электронная дифрактограмма, С) функция распределения по размерам частиц нанокремния, функционализированных карбеном [145] – образец 10 (диглим, натрий,  $\text{SiBr}_4$ , 1,3-mmimI,  $110^\circ\text{C}$ ); Д) ПЭМВР образец 41, Е) ПЭМВР образец 42.

## 2.5. Исследование поверхности синтезированных наноструктур кремния.

### 2.5.1. Метод твердотельного ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ и $^{29}\text{Si}$ .

Метод спектроскопии ЯМР ВМУ является одним из основных в исследовании и подтверждении молекулярной структуры твёрдых органических и элементарноорганических соединений. Однако, в литературе содержится очень мало сведений (к тому же преимущественно отрывочных) о применении этого метода к исследованию нанокластеров кремния [154-158]. Ниже приводятся результаты исследования методом спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$  частично окисленных нанокластеров кремния, стабилизированных лигандами, образующимися при разрыве связей С-О в простых эфирах. Нами показано [159], что этот аналитический метод позволяет детально исследовать лигандное покрытие нанокластеров кремния, и при этом обнаружить лиганды, возникающие в результате взаимодействия реагентов с растворителем.

В процессе подготовки синтезированных препаратов к исследованию методом ЯМР все нанокластеры кремния очень быстро окисляются на воздухе из-за очень развитой поверхности. Катализатором окисления являются пары воды. Естественным препятствием этому процессу является самоограничение окисления, в результате которого нанокластеры кремния покрываются слоем оксида, предотвращающим дальнейшую реакцию с кислородом. По этой причине на всех спектрах  $^{29}\text{Si}$  нанокластеров кремния видны сигналы от центров  $Q^4$  ( $(\text{Si-O})_4\text{Si}$ ),  $Q^3$  ( $(\text{Si-O})_3\text{Si}(\text{OH})$ ),  $Q^2$  ( $(\text{Si-O})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ) (жирным шрифтом выделены атомы, ответственные за резонансный пик спектра).

Окисление нанокластеров кремния не мешало исследованию их лигандного покрытия, потому что информации об отнесении пиков в спектрах ЯМР ВМУ оксидных фаз кремния с органическими лигандами на поверхности много больше, чем сведений о спектрах нанокластеров кремния с теми же лигандами. Даже если нанокластеры кремния не окислялись сами, было бы целесообразно их окислить ради успешной интерпретации резонансных пиков. Следует подчеркнуть, что в процессе синтеза лиганды стабилизируют нанокластеры кремния, а последующее окисление их поверхности в процессе подготовки образцов к измерениям приводит к образованию оксидной фазы кремния, на поверхности которой остаются лиганды, изначально находившиеся на поверхности нанокластеров кремния.

На рис. 28. приведен спектр  $^{29}\text{Si}$  полученных нанокластеров кремния. Пики с величинами химических сдвигов -109.1 м.д., -100.6 м.д. и -91.6 м.д. относятся соответственно к центрам  $Q^4$ ,  $Q^3$  и  $Q^2$ , свидетельствующим о частичном окислении



кремния, а пик с величиной химического сдвига  $-77.1$  м.д. относится к центру  $(\text{Si})_4\text{Si}$ . Интенсивность последнего сигнала довольно низка, несмотря на преимущественное нахождение кремния в нанокластере именно в виде  $(\text{Si})_4\text{Si}$ . Это связано с очень большим временем релаксации у атомов кремния в этом окружении, что приводит к значительным сложностям в его регистрации методом спектроскопией ЯМР [160]. Эта особенность делает метод спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах  $^{29}\text{Si}$  селективным для исследования кремния в поверхностном слое нанокластеров и наночастиц кремния.

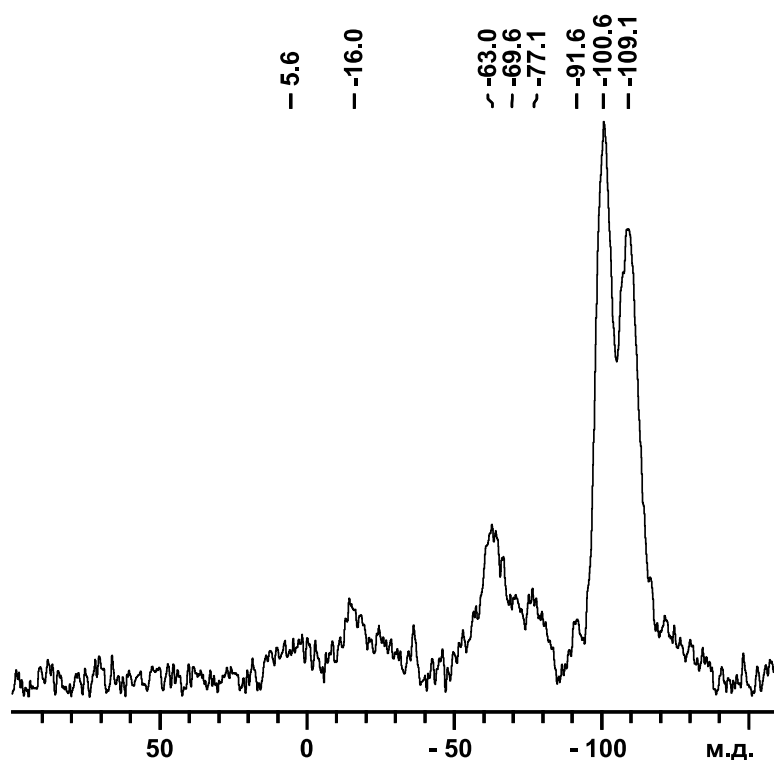


Рис. 28. Спектр ЯМР ВМУ  $^{29}\text{Si}$  полученных нанокластеров кремния (образец 38).

В качестве эталона сравнения для  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  (0 м.д.) был использован  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

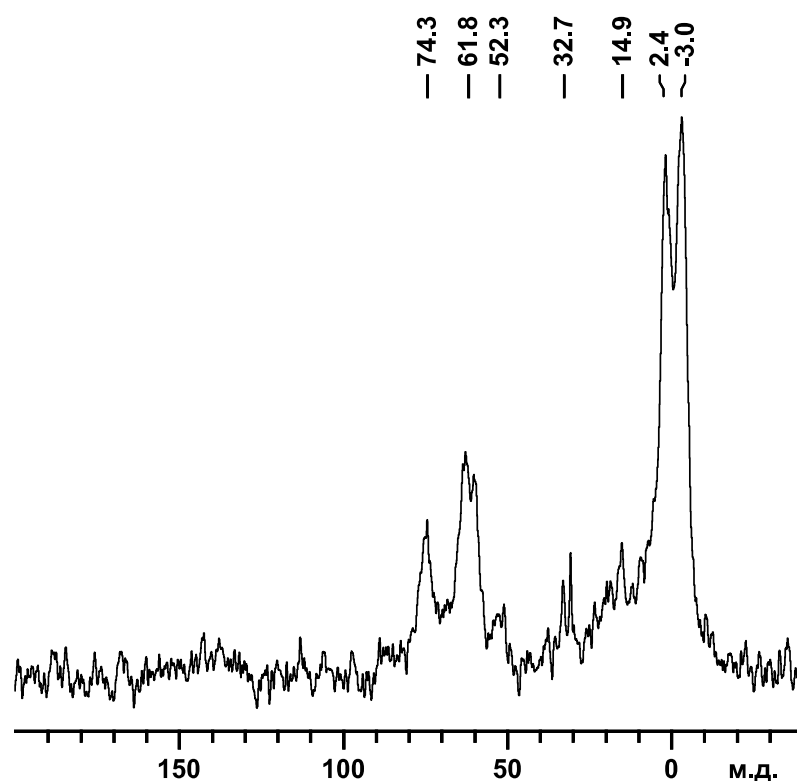


Рис. 29 Спектр ЯМР ВМУ  $^{13}\text{C}$  синтезированных нанокластеров кремния (образец 38).

Пики с химическими сдвигами -69.6 м.д. и -63.0 м.д. принадлежат центрам  $\text{T}^3$   $(\text{Si-O})_3\text{SiR}$  и  $\text{T}^2$   $(\text{Si-O})_2(\text{OH})\text{SiR}$ , где R – алкильный лиганд. Такое истолкование пиков подтверждает таблица 1, в которой приведена выборка литературных данных. Эта выборка свидетельствует также о том, что пик с величиной химического сдвига -16.0 м.д. можно отнести к центру типа  $\text{D}^2$   $(\text{Si-O})_2\text{SiR}_2$  или  $\text{D}^1$   $(\text{Si-O})(\text{OH})\text{SiR}_2$ , где R, как будет показано далее, это фрагменты молекул глима  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , образовавшие связи с поверхностными атомами кремния наночастиц.

Таблица 1. Величины химических сдвигов пиков спектров твердотельного  $^{29}\text{Si}$  ЯМР алкилированных производных кремнезема.

$\text{T}^3$	$\text{T}^2$	$\text{D}^2$	$\text{D}^1$	Источник
-64.9	-56.0			161
-63.9	-55.0			161
-64.8	-56.0			161
-64.8	-56.0			161
-64.6	-55.8			161
-64.8	-54.9			161
-65.1	-57.3			162
-64	-55			163
-67	-58			164
-64				165
		-19		166
		-17.5		167
		-16	-6	168

Таким образом, в спектре ядер  $^{29}\text{Si}$  наблюдаются три типа сигналов: в полностью окисленном состоянии (центры  $\text{Q}^n$ ), в составе ядра нанокластера  $(\text{Si})_4\text{Si}$ , а также атомов кремния, находящихся на поверхности оксидной фазы и связанных с органическими лигандами (центры  $\text{T}^n$  и  $\text{D}^n$ ). Более детальную информацию о структуре этих лигандов дает спектр ЯМР ВМУ на ядрах  $^{13}\text{C}$  (рис.29).

Спектр  $^{13}\text{C}$  содержит пики с величинами химсдвигов -3.0 м.д. 2.4 м.д., относящиеся к центрам  $\text{Si}_3\text{SiCH}_3$  и  $(\text{SiO})_3\text{SiCH}_3$  соответственно, т.е. подтверждается, что нанокластеры кремния сосуществуют с оксидом кремния. Такое отнесение пиков основано на следующем сопоставлении экспериментальных данных. У атома углерода алкильных лигандов, присоединенных к атомам кремния, величины химсдвигов равны 9.1 м.д. [169], 10.37 [170], 11 [171], 12.4 [172], 13.8 [173], 14.6 [174], 18 [175]. Химические сдвиги атомов углерода метильных групп оксиметильных лигандов, присоединенных к атомам кремния,  $\text{SiOCH}_3$ , равны 51 м.д. [173, 176] или 52 м.д. [172], а метиленовых групп оксиэтильных лигандов,  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ , – 58.4 [169] или 60 м.д. [172] при величинах химсдвигов метильных групп оксиэтильных лигандов 12.7 [169] и 18 м.д. [172]. Таким образом, атомы кислорода более электроотрицательные, чем атомы кремния, вызывают смещение резонансных пиков атомов углерода в сторону более высоких химических сдвигов. С учетом всей изученной литературы мы принимаем при интерпретации резонансных пиков полученных нами спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , что пики от атомов углерода, присоединенных к атомам кремния окисленной фазы  $(\text{SiO})_3\text{SiCH}_3$ , сдвинуты в положительную сторону по отношению к пикам от атомов углерода, присоединенных к поверхности нанокристаллов кремния  $(\text{Si})_3\text{SiCH}_3$ .

Группа пиков в интервале от 61.8 м.д. до 74.3 м.д. принадлежит сорбированному на поверхности нанокристаллов кремния глиму [177]. Из мелких пиков уверенно можно идентифицировать только пик при 52.3 м.д. как  $\text{SiOCH}_3$  [172, 173, 176] и пик 14.9 м.д. как  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  [161-163, 1], а интерпретацию остальных следует отложить до накопления большего количества экспериментального материала.

Методом твёрдотельного ЯМР впервые показано, что в случае использования металлических натрия или калия в качестве восстановителей кремнийсодержащих реагентов в растворителях, относящихся к группе простых эфиров, происходит частичное расщепление С-О связи в последних. Соответственно, данные растворители не являются инертными в этих реакционных условиях, как считалось ранее в литературе. Более того, стабилизация получающихся нанокластеров кремния осуществляется продуктами частичного разложения растворителя в отсутствие специально вводимых лигандов,

предназначенных для стабилизации нанокластеров кремния. Методом спектроскопии ЯМР твёрдого тела на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  доказан факт “пришивки” образующихся при разложении растворителя лигандов. Метильная группа преимущественно обнаруживается на поверхности нанокластеров кремния при использовании 1,2 – диметоксиэтана в качестве растворителя.

**Исследование лигандного покрытия** нанокластеров кремния было продолжено на образцах 39-43. Мы синтезировали пять серий образцов нанокремния восстановлением тетрабромида кремния калием или натрием с использованием глима или толуола в качестве реакционной среды, как в присутствии иодида 1,3-диметилимидазолия (mmimI), так и без него:

образцы 39, полученные восстановлением  $\text{SiBr}_4$  металлическим калием в глиме без mmimI;

образцы 40, полученные восстановлением  $\text{SiBr}_4$  металлическим калием в толуоле без mmimI;

образцы 41, полученные восстановлением  $\text{SiBr}_4$  металлическим калием в глиме в присутствии mmimI (согласно [141-142]);

образцы 42, полученные восстановлением  $\text{SiBr}_4$  металлическим натрием в толуоле в присутствии mmimI;

образцы 43, полученные восстановлением  $\text{SiBr}_4$  металлическим калием в толуоле в присутствии mmimI и затем выдержанные в кипящем глиме. Описание условий синтеза образцов 39-43 приведено в разделе 2.3. Образцы 39, 41, 42 были приготовлены упариванием дисперсий и охарактеризованы спектрами  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, TEM, спектрами EDX и XPS, причем все спектры воспроизводились при повторных синтезах и измерениях. Изображения TEM и спектры EDX и XPS образцов 39, 41, 42 были получены для идентификации использованных препаратов. Примеры приведены на рис. 27, 50, 59, 60. Образцы 40 и 43 были отобраны из донной фазы и охарактеризованы спектрами  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR.

Полученные результаты излагаются в последовательности «от простого к сложному»: сначала анализируется, какие лиганды образуются в результате реакции глима со щелочными металлами и присоединяются к поверхности нанокристаллов кремния, а затем предлагается интерпретация спектров нанокристаллов кремния, полученных восстановлением  $\text{SiBr}_4$  щелочными металлами в глиме и стабилизированных посредством ННС.

## Спектры $^{29}\text{Si}$ MAS NMR

На полученных спектрах  $^{29}\text{Si}$  можно выделить 4 характерные группы сигналов, каждая из которых относится атомам кремния, ковалентно связанным с тремя (+20 to + 5 ppm), двумя (-10 to -30 ppm), одним (-60 to -80 ppm) атомами углерода или с четырьмя кислородами (-85 to -115 ppm). Такая интерпретация хорошо согласуется с литературными данными (Таблица 2).

Таблица 2.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР химические сдвиги для метил-замещенных полиорганосиланов [178], полисилоксанов [179] and силикатов [180].

Окружение кремния	Диапазон $^{29}\text{Si}$ химических сдвигов, ppm	Ссылки
$\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$	+1 to -20	178
$\text{Si}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	-28 to -50	178
$\text{Si}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$	-65 to -95	178
$\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$ (M-центры)	10 to 5	179
$\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (D-центры)	-10 to -25	179
$\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_3)$ (T-центры)	-55 to -70	179
$\text{O}_4\text{Si}$ (Q-центры)	-74 to -120	180

Необходимо иметь в виду, что в спектре должен присутствовать также сигнал элементарного кремния. Из литературных данных известно, что кристаллический кремний дает сигнал при  $-81$  м.д., кремний в виде нанокристаллов – в более слабом поле (в области от  $-73$  до  $-82$  м.д.), причем величина химического сдвига сильно зависит от состояния поверхности нанокристалла. Аморфный кремний дает очень широкий пик с максимумом около 40-55 м.д.. Таким образом, сигнал от элементарного кремния перекрывается с сигналами от групп  $\text{X}_3\text{Si-R}$ .

Спектр свежеприготовленного образца 39 (рис. 30) кроме обычных для кремниевых образцов пиков  $\text{Q}_3$  ( $-100,9$  м.д.) и  $\text{Q}_4$  ( $-106,7$  м.д.) содержит пик  $-68,8$  м.д., который можно интерпретировать как суперпозицию трёх пиков:  $\text{Si}_4\text{Si}$  ( $-78,5$  м.д.),  $\text{X}_3\text{-SiR}$  (аналог  $\text{T}_3$ ) ( $-68,8$  м.д.) и  $\text{X}_2\text{-Si}(\text{OH})\text{R}$  (аналог  $\text{T}_2$ ) ( $-59,0$  м.д.). При этом интенсивность сигнала от центра  $(\text{Si})_4\text{Si}$  довольно низка, несмотря на преимущественное нахождение кремния в нанокристалле именно в виде  $(\text{Si})_4\text{Si}$ . Это связано, как мы уже отмечали, с очень большим временем релаксации у атомов кремния, окруженных такими же атомами кремния [160]. Это обстоятельство значительно затрудняет регистрации кремния в данном случае методом спектроскопией ЯМР.

Пики при -27.1 м.д. ( с плечом при -14.7 м.д.) на рис. 30. можно приписать в соответствии с таблицей 2 центрам D<sup>2</sup> и D<sup>1</sup> (Si-(алкил)<sub>2</sub>) оксидной фазы, но также можно отнести к центрам (Si)<sub>3</sub>Si(алкил) на поверхности нанокристаллов кремния, что следует из нижеизложенного. В литературе этот вопрос обсуждается очень противоречиво.

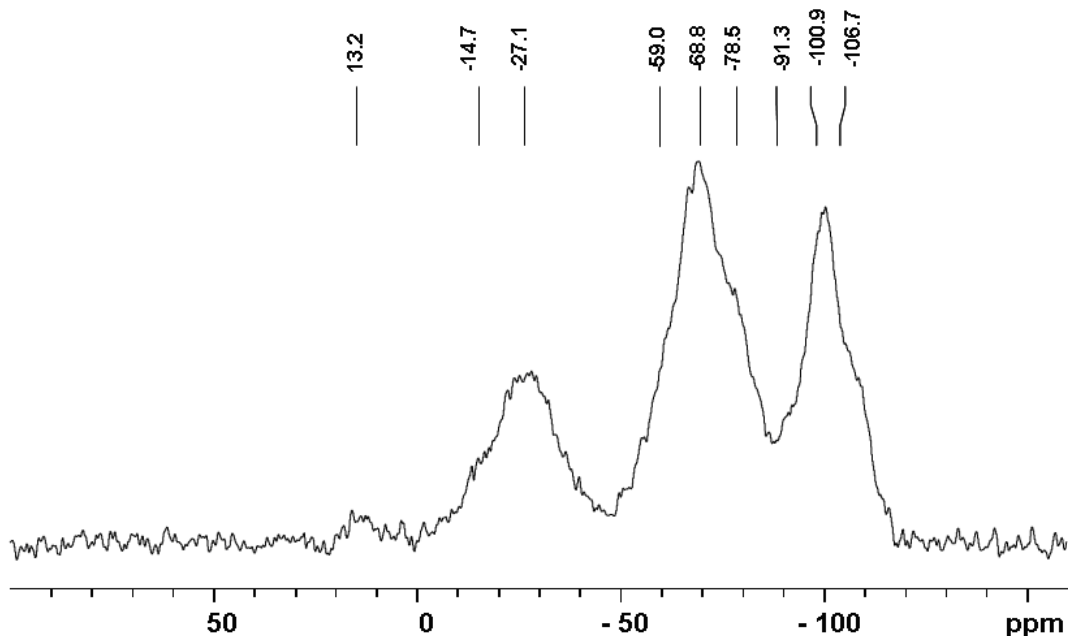


Рис. 30. Спектр ЯМР ВМУ <sup>29</sup>Si полученных нанокластеров кремния (образец 39).

В спектрах свежесажженного (рис. 31) и прокаленного в вакууме (рис. 32) образца 39, синтезированного в глине, доминируют пики в области 0 м.д. В спектре свежесажженного образца 39 присутствуют максимумы при -3.2 м.д. 1.4 м.д., а в спектре прокаленного – пики с величинами химсдвигов 4.9, -0.9 м.д. и плечо при -6,2 м.д.

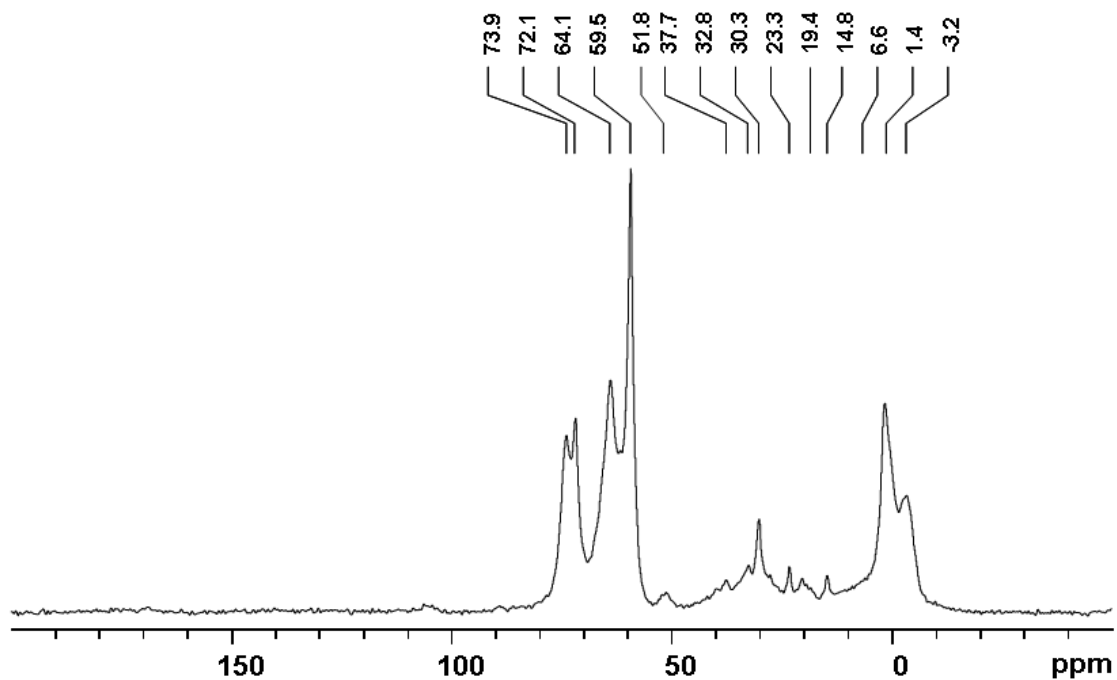


Рис. 31. Спектр ЯМР ВМУ  $^{13}\text{C}$  свежесажженных нанокластеров кремния (образец 39).

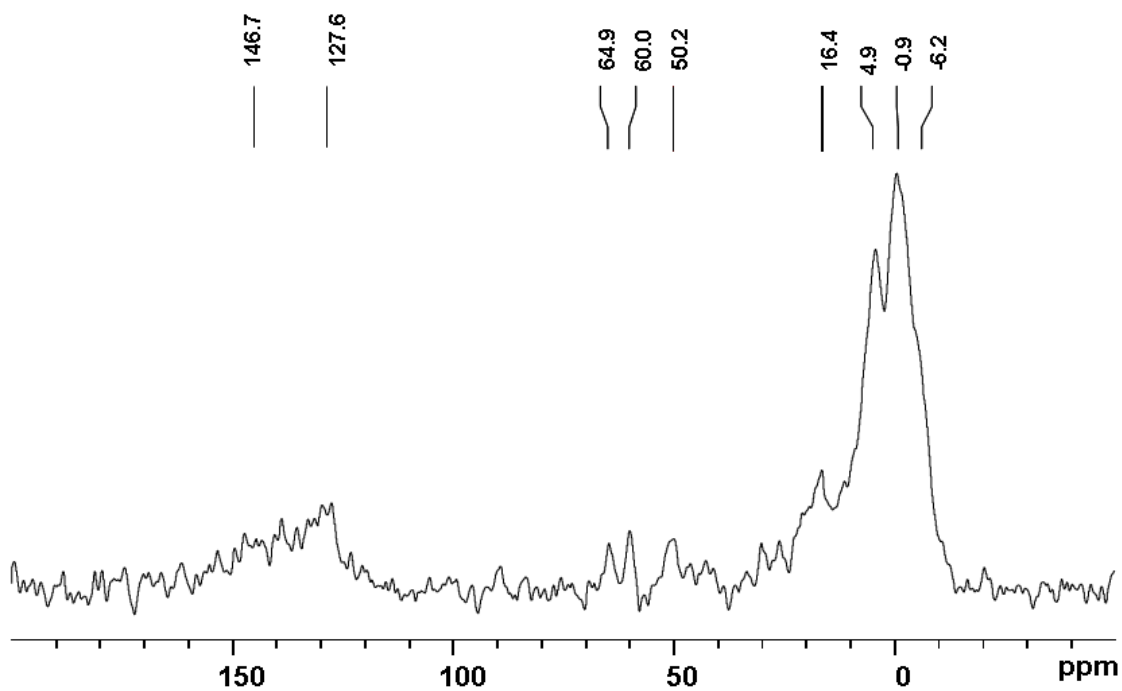


Рис. 32. Спектр ЯМР ВМУ  $^{13}\text{C}$  прокаленных в вакууме нанокластеров кремния (образец 39).

Известно, что атомы углерода метильных групп диметилсилоксана  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n$  дают сигналы при 1.1 м.д. [181], а атомы углерода в гексаметилдисилане – при –3.3 м.д. [182]. Имеется также большое количество экспериментальных данных, относящихся к кремнезему с поверхностью, модифицированной алкильными группами, при этом химсдвиги атомов углерода метиленовых групп  $-\text{CH}_2-$ , соединенных с атомами кремния составляют от 9 до 18 м.д.: 9.1 м.д. [169], 10.37 [170], 11 [171], 12.4 [172], 13.8 [173], 14.6 [174], 18 [175]. Поэтому мы относим пики с химических сдвигом в области 0 м.д. в спектрах образца 39 к метильным группам, связанным с атомами кремния. Наличие в спектре свежееосажденного образца (рис. 31) в этой области двух пиков, а в спектре прокаленного образца (рис. 32) трех пиков мы объясняем тем, что частицы нанокремния при контакте с воздухом подверглись окислению, в результате чего значительная часть метильных групп оказалась связана с атомами кремния поверхностного оксидного слоя. Мы принимаем как гипотезу, что, по аналогии со спектрами силоксанов и силанов, сигналы атомов углерода метильных групп, связанных с окисленными атомами кремния  $[(\text{SiO})_3\text{Si}-\text{CH}_3]$ , сдвинуты в область слабого поля (1.4 м.д. в спектре свежееосажденного и 4.9 м.д. в спектре прокаленного образца 39) по сравнению с сигналами метильных групп фрагментов  $(\text{Si})_3\text{Si}-\text{CH}_3$  (-3.2 м.д. в спектре свежееосажденного и –0.9 и –6.2 м.д. в спектре прокаленного образца 39). Тот факт, что подобные сигналы наблюдаются лишь в спектрах образцов, синтезированных в среде глима, говорит о расщеплении молекул глима под действием калия на фрагменты  $\text{CH}_3\text{K}$  и  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OK}$  или  $\text{CH}_3\text{OK}$  и  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{K}$  с последующим взаимодействием метилкалия (и остальных получившихся соединений) со связями Si-Br на поверхности образующихся нанокристаллов кремния. Аналогичные процессы протекают в среде диглима.

Примечательно, что в спектре образца 43 (рис. 33), синтезированного в толуоле, а затем подвергнутого действию кипящего глима, пики в области 0 м.д. также отсутствуют, то есть сама по себе поверхность нк-Si способностью разрывать связи C-O молекул глима не обладает: их разрыв происходит только под действием щелочного металла.



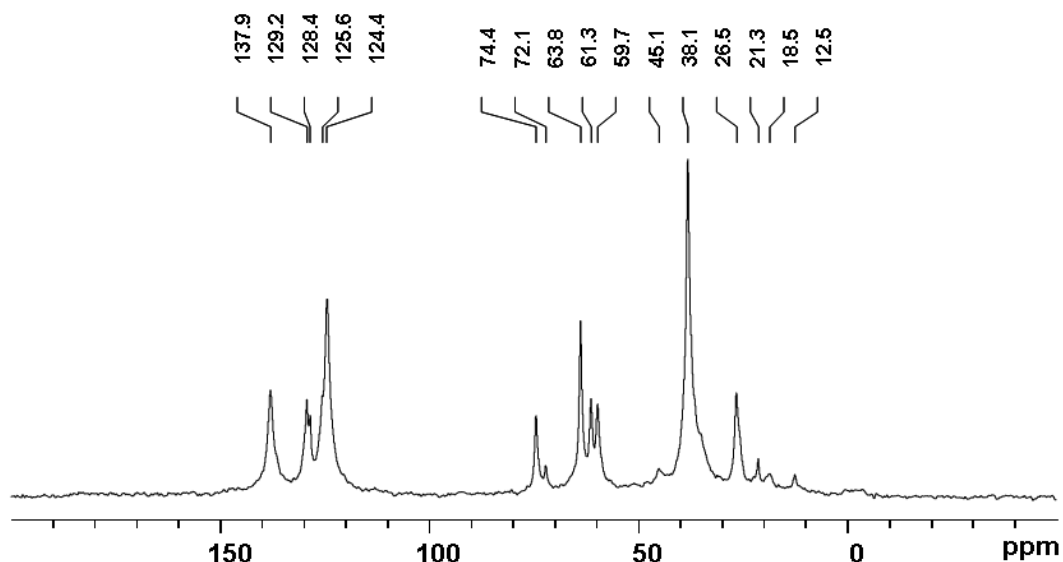


Рис. 33. Спектр ЯМР ВМУ  $^{13}\text{C}$  синтезированных в толуоле нанокластеров кремния с их последующим кипячением в глине (образец 43).

Пик 64.1 м.д. (рис. 31) принадлежит еще одному остатку глима  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , образовавшемуся в результате отщепления метильной группы от молекулы глима. Из мелких пиков уверенно можно идентифицировать только пик при 51.8 м.д. как  $\text{SiOCH}_3$  [172, 73, 176], а также пики 14.8 м.д. и 16.4 м.д. (рис.32), относимые нами к  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  [169, 172]. Кроме того, молекулы глима и диглима могут сорбироваться на поверхности нанокристаллов кремния, образуя донорно-акцепторные связи между неподеленными парами электронов атомов кислорода и вакантными гибридными орбиталями атомов кремния на поверхности нанокристаллического кремния. Величины химических сдвигов в спектрах  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR сорбированных молекул глима нами были определены экспериментально: были сопоставлены спектры свежеприготовленного образца (рис. 31) и того же образца, прогретого в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт ст) в течение 2 часов при температуре 450 °С (рис. 32). Оказалось, что отчетливые сигналы с величинами химических сдвигов 59.5 – 73.9 м.д. свежеприготовленного образца (рис. 31) отсутствуют после десорбции растворителя в вакууме (рис. 32), поэтому пики 59.5 и 72.1 м.д. были отнесены к атомам углерода сорбированного растворителя, глима [183]. Интерпретацию остальных резонансных пиков следует отложить до накопления большего количества экспериментального материала. Сделанные выше выводы находят подтверждение в результатах исследований образца 41 в сопоставлении с образцом 42.

## Функционализация нанокристаллов кремния молекулами ННС

Следует отметить, что ранее нами [142] впервые была предпринята попытка интерпретации полученных спектров  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR и  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR для нанокремния, синтезированного в диглиме при восстановлении  $\text{SiBr}_4$  натрием в присутствии 1,3-диметилимидазолий иодида.

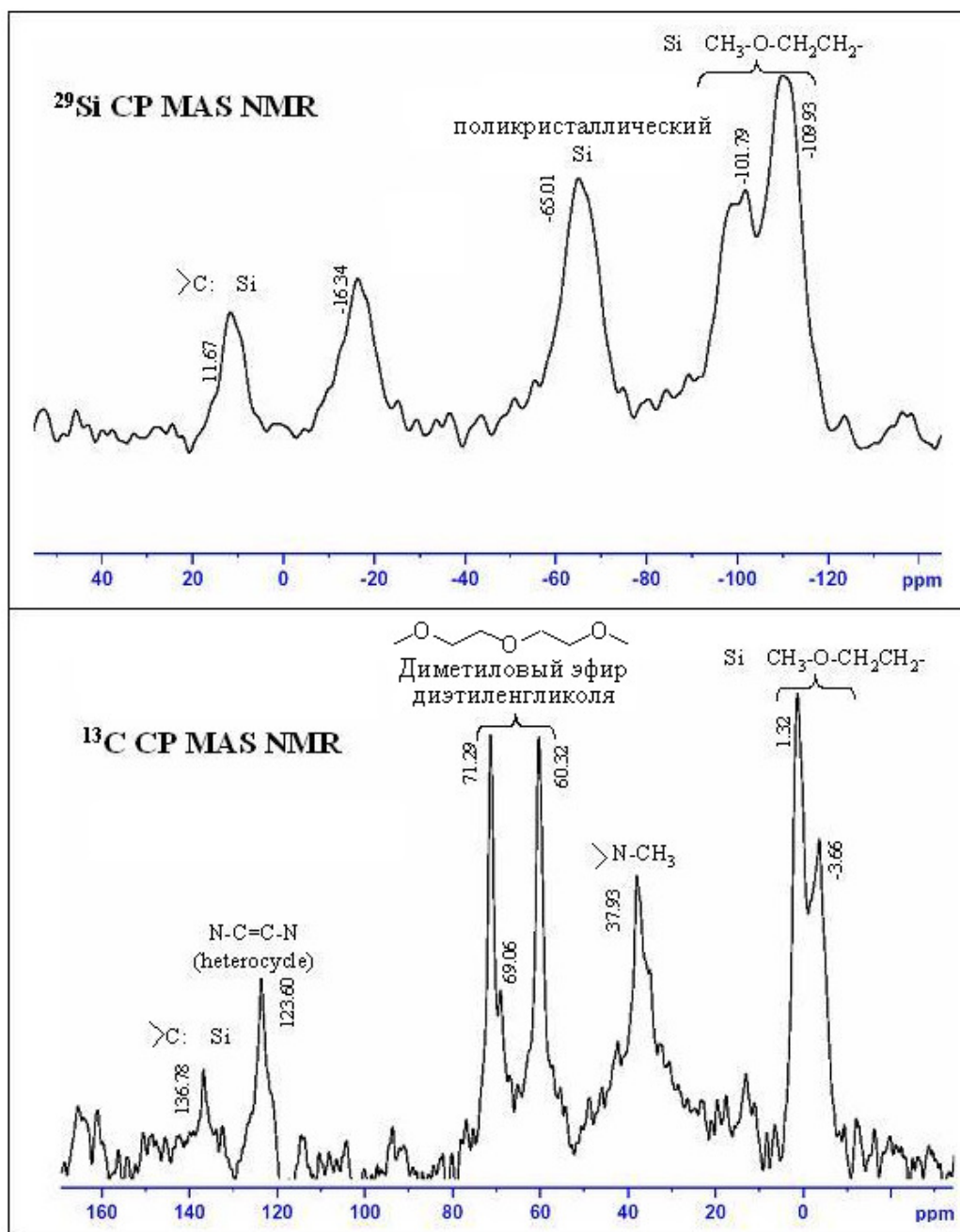


Рис. 34. Спектры  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR и  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR для нк-Si, стабилизированных ННС [142] - образец 10 (диглим, натрий,  $\text{SiBr}_4$ , 1,3-mmimI,  $110^\circ\text{C}$ ).

Выполненное в дальнейшем систематическое исследование твердотельных ЯМР спектров нанокремния, функционализированного тем же карбеном, позволило нам уточнить интерпретацию результатов (дана ниже).

## Спектр $^{29}\text{Si}$ MAS NMR

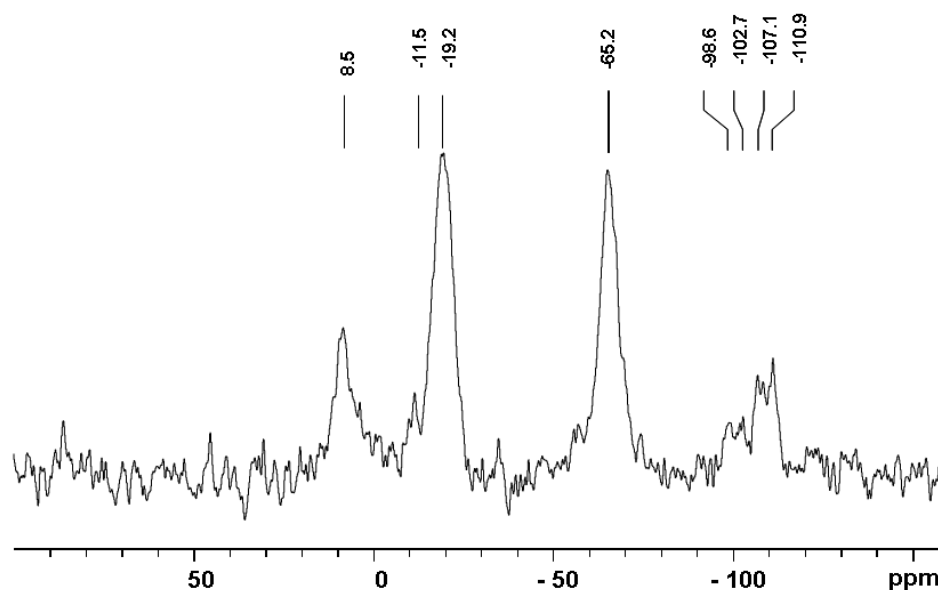


Рис. 35. Спектр ЯМР ВМУ  $^{29}\text{Si}$  полученных нанокластеров кремния (образец 41).

На рис. 35 приведен спектр  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR образца 41. Пики -110.9 и -107.1 м.д. относятся к центрам  $\text{Q}^4$ , пики -102.7 и -98.6 м.д. – центрам  $\text{Q}^3$ . Их раздвоение объясняется, по-видимому, слабой их интенсивностью из-за недостаточного накопления сигнала. Пик -65.2 м.д. есть суперпозиция пиков от нанокристаллов кремния при -70. м.д. и центров  $\text{T}^3$  оксидной фазы кремния при -65.2 м.д. Пики -19.2 м.д. и 8.5 м.д. относятся соответственно к центрам  $(\text{Si})_3\text{Si}$ -алкил и  $(\text{Si})_3\text{Si}$ -карбен, находящимся на поверхности нк-Si.

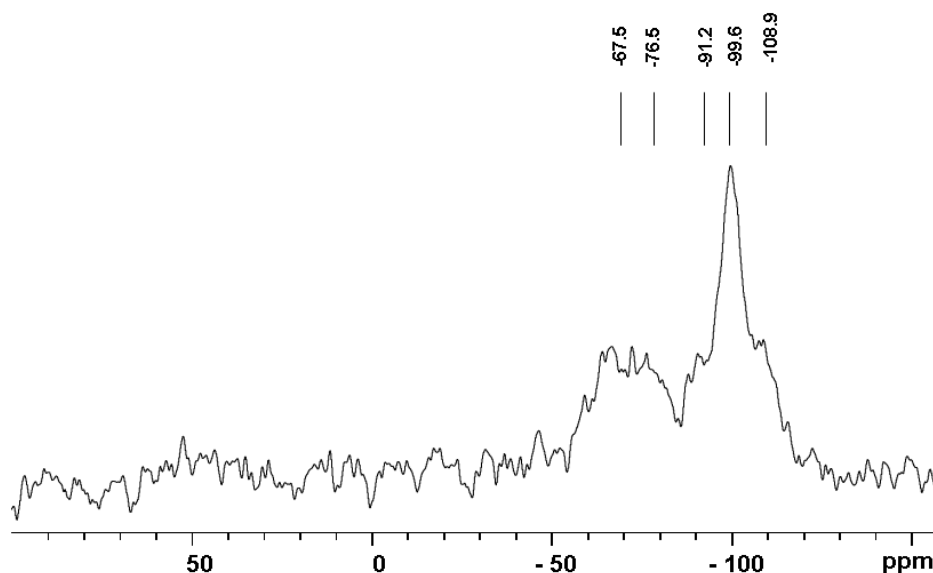


Рис. 36. Спектр ЯМР ВМУ  $^{29}\text{Si}$  нанокластеров кремния в толуоле (образец 42).

Спектр  $^{29}\text{Si}$  нанокристаллического кремния образца 42, синтезированного в толуоле (рис.36), содержит пик  $\text{Si}_4\text{Si}$  (-76.5 м.д.) и пик  $\text{T}^3$  (-67,5 м.д.), соответствующий атому Si,

связанному с карбеном, однако нет пика  $\text{Si}_3\text{SiC}$  что свидетельствует о том, что стабилизация нанокристаллов кремния карбеном в толуоле протекает в меньшей степени, чем в глиме или диглиме, из-за нерастворимости ионной жидкости в толуоле. Однако наличие связей нанокристаллов кремния с атомами углерода лигандов подтверждается спектрами XPS (рис.60).

### Спектр $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR

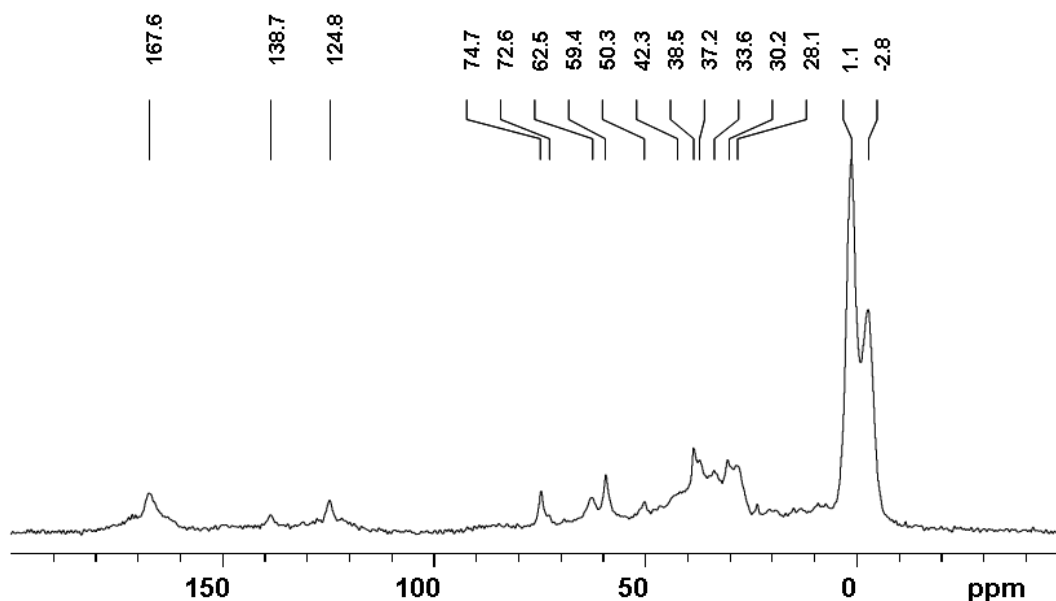


Рис. 37. Спектр ЯМР ВМУ  $^{13}\text{C}$  нанокластеров кремния, синтезированных в глиме (образец 41).

Связи  $\text{Si-CH}_3$  на поверхности нанокристаллов кремния образуются в глиме или диглиме одновременно с процессом стабилизации дисперсии нанокремния карбеном. Прививка карбеновых лигандов к поверхности нанокристаллов кремния не мешает метилированию той же поверхности. На рис.37. приведен спектр  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR образца 41, полученного восстановлением тетрабромсилана в присутствии ионной жидкости и глима. Пик -2.8 м.д. нами отнесен к метилам, связанным с нанокристаллическим кремнием, а пик 1.1 м.д. – к метилам, связанным с атомами кремния окисленной поверхности. Пики 38.5 и 37.2 м.д. относятся к метильным группам имидазолия [142, 184].

Пики 50.3 м.д. 59.4, 62.5, 72.6 и 74.7 м.д. интерпретируются подобно тому, как и соответствующие пики в спектре образца 39 на рис 2. Пик 124.8 м.д. мы интерпретируем так же как ранее [142] – как атомы C4 и C5 илиденового лиганда, а пик с величиной химического сдвига 138.7 м.д. – как резонанс ядра атома C2 иодида имидазолия,

бравшегося в избытке и оставшегося в смеси с нанокремнием после выпаривания растворителя. Тогда сигнал 167.6 м.д. соответствует атому углерода C2 илиденового лиганда на поверхности нанокристаллов кремния. Сведений в литературе о химических сдвигах сигнала атома углерода C2 карбена, связанного с атомом кремния, не обнаружено, но в работе [185] показано, что сигнал атома углерода C2 карбена, связанного с атомом алюминия, имеет химический сдвиг 175 м.д. по сравнению с 220 м.д. у свободного карбена и 136 м.д. у имидазолиевой соли, что подтверждается работой [186]. В работе [187] обнаружено, что химический сдвиг сигнала атома углерода C2 карбена, связанного с атомом ртути, составляет 167.71 м.д. в одном соединении и 140.5 м.д. в другом. В той же работе [184] показано, что сигнал атома углерода C2 карбена, связанного с атомом серебра, имеет химические сдвиги в разных соединениях 138.1 и 180.58 м.д. О химических сдвигах сигнала атома углерода C2 карбена, связанного с атомом серебра, имеется информация еще в двух работах: 187.4, 187.7 м.д. [184] и 180.0, 178.6 [186]. Химический сдвиг сигнала атома углерода C2 карбена, связанного с атомом рутения, составляет 187.7 м.д. [188].

Стабилизация нанокристаллов кремния посредством ННС в глиме сопровождается функционализацией поверхности кремниевых наночастиц продуктами расщепления связей С-О глина или диглина, приводя к смеси продуктов, однако глимы и диглимы приходится использовать в качестве растворителей, так как в них использованная нами ИЖ растворялась, а в других растворителях, инертных по отношению к щелочным металлам, например, в толуоле – нет. Конечно, можно было сменить ИЖ на смешивающуюся с ароматическими углеводородами, но использованная нами ИЖ имела то преимущество, что она смешивалась с глимом только после своего плавления при температуре 84 °С, а при комнатной температуре ее растворимость в глиме не превышала 0.2%. По этой причине ИЖ при нагревании реакционной смеси легко растворялась и, активно взаимодействуя с расплавленным щелочным металлом, образовывала ННС на поверхности нанокристаллов кремния, а избыток ИЖ, выпадающий в осадок при комнатной температуре, можно легко отделить от дисперсии нанокристаллов кремния в глиме фильтрованием.

Нанокристаллы кремния стабилизируются продуктами расщепления связей С-О в простых эфирах и подобных им соединениях. Отсутствие взаимодействия предварительно синтезированных нанокристаллов кремния с глимом (в отсутствие щелочных металлов) свидетельствует, что вакантные гибридные орбитали атомов кремния на поверхности нанокристаллов кремния не рвут связи С-О.

### 2.5.2. ИК – спектроскопия полученного нанокремния.

В качестве основного метода характеристики продуктов, полученных в результате синтеза, использовали ИК-спектроскопию. Целью изучения спектров было доказательство химического связывания органических радикалов с поверхностью нанокремния путем поиска в спектрах продукта полосы колебания связи Si-C или других полос, косвенно свидетельствующих о пришивке органических радикалов к поверхности наночастиц кремния. Выполнен анализ изменений в положении и интенсивностях полос молекул модификаторов в результате реакции.

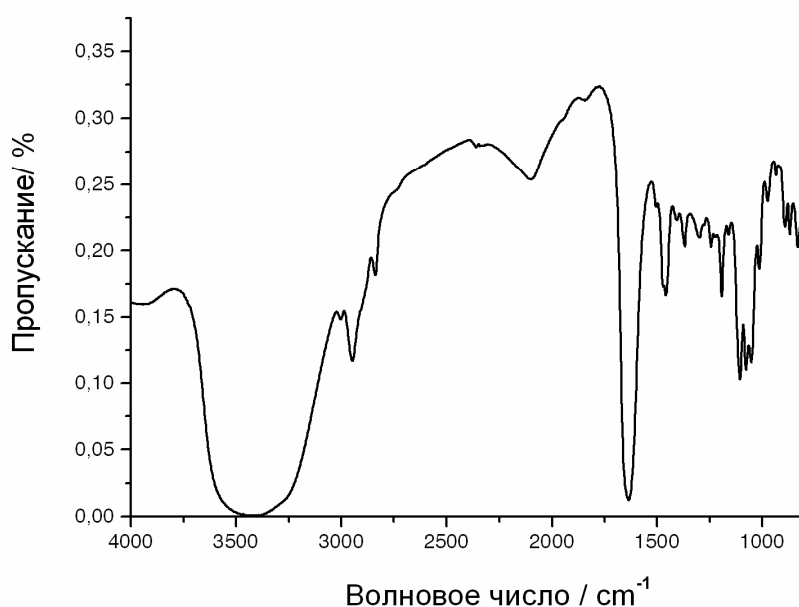


Рис. 38. ИК-спектр нанокристаллов кремния, функционализированных перфторфенильными лигандами (образец 35-2) [146].

По соответствующим характеристическим колебаниям был доказан факт пришивки использованных в работе лигандов к поверхности наночастиц. Например, присоединение перфторфенильных лигандов к поверхности наночастиц кремния было подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 38): полосы поглощения  $1459\text{ см}^{-1}$  и  $1243\text{ см}^{-1}$  косвенно доказывают наличие связей Si-C [109, 110]. Широкие пики при  $3420\text{ см}^{-1}$  и  $2100\text{ см}^{-1}$  принадлежат колебаниям O-H и Si-H связей соответственно [189, 190]. Наличие большого количества OH-групп не удивительно из-за электроноакцепторного действия перфторфенильных лигандов, содействующих нуклеофильной атаке влаги воздуха на наночастицы кремния. Интенсивная полоса при  $1635\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии молекул воды в образце и относится к деформационным колебаниям физически сорбированной воды [190]. Полоса поглощения  $1077\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к

валентным колебаниям Si-O [109, 189]. Пики валентных колебаний CH<sub>2</sub>-групп 2947 см<sup>-1</sup> и 2838 см<sup>-1</sup> обусловлены остатками октана, использовавшегося в качестве дисперсной среды на завершающей стадии подготовки образцов. ИК-спектр наночастиц кремния, функционализированных перфторбутильными лигандами, также свидетельствует о присоединении лигандов к поверхности образца 33.

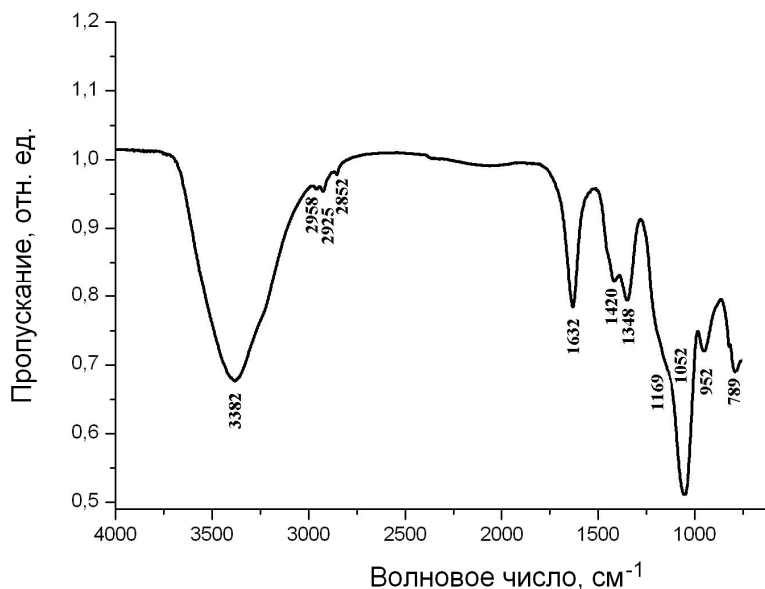


Рис. 39. ИК-спектр FБу-нк-Si (образец 33). О наличии Si-C связи косвенно свидетельствуют полосы поглощения 1420 см<sup>-1</sup> и 1348 см<sup>-1</sup> [110, 189, 191].

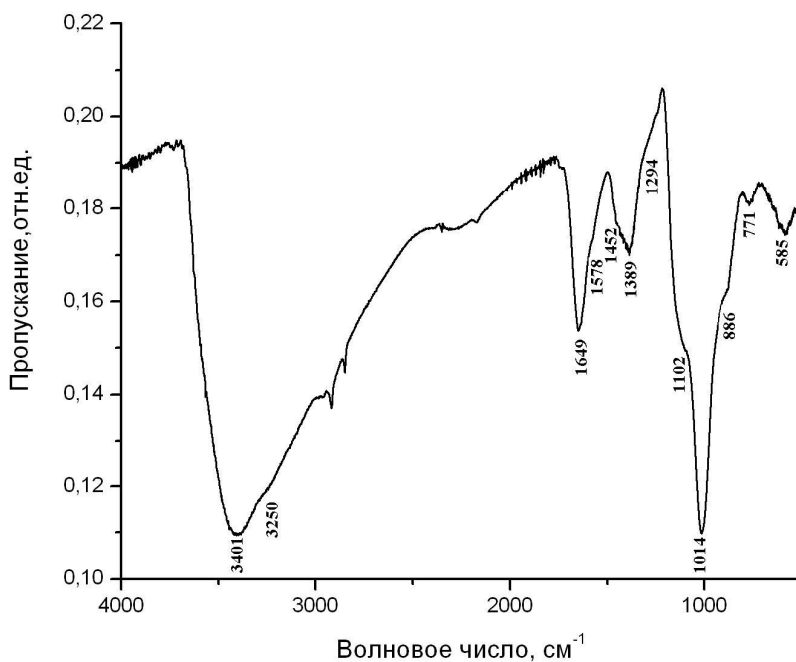


Рис. 40. ИК-спектр нк-Si, полученных из ТЭОС'а в гетерогенной системе II (образец 32).

FTIR нанокремния, полученного в системе II (рис. 40), обнаружил наличие связей Si-C ( $1452, 1294 \text{ см}^{-1}$ ) [109, 189], присутствие имидазольных циклов, связанных с атомами кремния ( $1389 \text{ см}^{-1}$ ) [192] и показал, что поверхность нанокристаллов кремния обильно покрыта OH-группами ( $3401, 986 \text{ см}^{-1}$  [193-195] и  $1649 \text{ см}^{-1}$  [196-199]), которые обычно образуются на воздухе при подготовке образцов к регистрации FTIR-спектров. Полосу поглощения при  $1014 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям Si-O. Прилегающее плечо при  $1102 \text{ см}^{-1}$  часто наблюдается у диоксида кремния [193-195].

#### **2.5.2.1. Расчёт ИК-спектров модельных соединений.**

В современной литературе принято считать, что факт «пришивки» органического лиганда к поверхности наночастицы кремния можно доказать по основным полосам в ИК-спектре, а именно: по полосе в области  $740 - 780 \text{ см}^{-1}$  (в зависимости от лиганда ее положение может изменяться), относящейся к валентным колебаниям связи Si-C, и по полосам в районе  $1250-1270 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ , относящимся к колебаниям групп Si-CH<sub>3</sub>, Si-CH<sub>2</sub> [109, 200-202].

Интерпретация экспериментальных спектров ИК-поглощения полученных образцов выполнена на основе результатов квантово-механических расчетов спектров модельных соединений, проведенных с использованием пакета программ Gaussian 09 [203]. Подготовка исходных данных и визуализация полученных результатов проведена с помощью программы Chemcraft [204]. Расчеты оптимизированных структур и гармонических силовых полей выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием функционалов B3LYP [205], wB97XD [206, 207] и M062X [208] и ряда базисных наборов (6-31G\*, 6-31+G\*\*, 6-311++G\*\* и aug-cc-pVDZ [209]). Преобразование квантово-химического силового поля в полную систему внутренних координат, решение прямой колебательной задачи с расчетом распределения потенциальной энергии по колебаниям [210] выполнены с помощью комплекса программ СПЕКТР [211-213].

Выбор уровня квантово-механического расчета осуществляли на основании сравнения рассчитанных ИК спектров молекул-модификаторов с экспериментальными. В результате такой процедуры, проведенной, в частности, для молекулы C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br установлено, что достаточным уровнем расчета является применение функционала wB97XD с базисным набором 6-31+G\*\* (рис. 41)



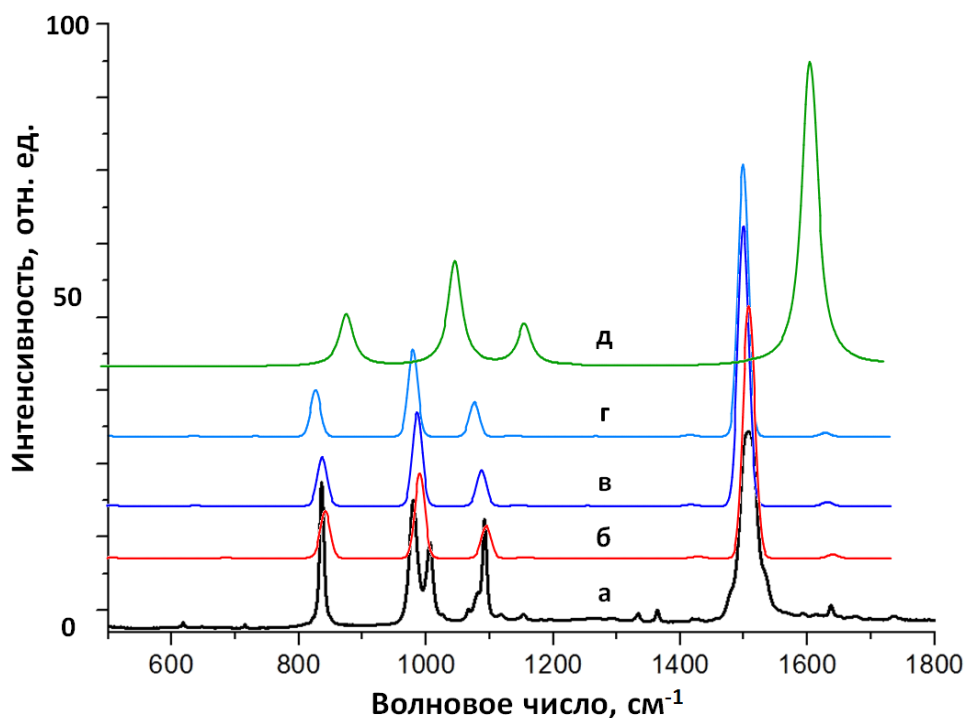


Рис. 42. ИК спектры молекулы  $C_6F_5Br$ : а – экспериментально полученный; теоретически рассчитанные на уровне: б – wB97XD 6-31+G\*\*, в – wB97XD 6-311++G\*\*, г – wB97XD aug-cc-pVDZ; д – HF 6-311++G\*\*.

В таблицах 3-6 приведены результаты расчетов модельных соединений:  $C_6F_5Si(SiH_3)_3$  (I),  $C_4F_9Si(SiH_3)_3$  (II),  $C_4H_9Si(SiH_3)_3$  (III) и  $C_6H_5Si(SiH_3)_3$  (IV), характерные области колебаний функциональных групп, интенсивности полос, а также их условное отнесение.

Таблица 3. Рассчитанные на уровне wB97XD/6-31+G\*\* частоты и интенсивности полос в ИК спектрах, формы нормальных колебаний и условное отнесение полос модельной молекулы  $C_6F_5Si(SiH_3)_3$ .

$\nu$ , $cm^{-1}$	I, км/моль	*р.п.э., %	Отнесение
2067-2107	52.21-96.29	100(Si-H)	$\nu$ (Si-H)
1634-1618	7.55-45.81	100(C-C)	$\nu$ (C-C)
1363-1502	24.14-394.68	50(C-F), 50(C-C)	$\nu$ (C-C)
1252-1268	0.47-24.84	80(C-F), 20(C-C-C)	$\nu$ (C-F)
1110	7.37	100(C-F)	$\nu$ (C-F)
1064	201.81	70(C-F), 18(C-C-C), 12(Si-C)	$\nu$ (C-F)

952	189.43	100(C-F)	$\nu$ (C-F)
902-921	3.87-70.30	100(H-Si-H)	$\delta_s$ (SiH <sub>3</sub> )
827-867	133.02-389.43	55(H-Si-H), 45(Si-Si-H)	$\delta$ (SiH <sub>3</sub> )
809	21.42	90(Si-C), 20(C-F)	$\nu$ (Si-C)
730	4.31	100(C-C-F)	$\delta$ (C-F)

\*р.п.э. – распределение потенциальной энергии.

Таблица 4. Рассчитанные на уровне wB97XD/6-31+G\*\* частоты и интенсивности полос в ИК спектрах, формы нормальных колебаний и условное отнесение полос модельной молекулы C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	I, км/моль	р.п.э., %	Отнесение
2146-2178	16.57-151.58	100 (Si-H)	$\nu_s$ (Si-H <sub>3</sub> )
1305-1362	10.63-106.12	90 (C-C), 10(C-F)	$\nu$ (C-C)
1253-1266	157.34-374.36	65 (C-F), 10(F-C-F), 25(C-C)	$\nu$ (C-F)
1216-1229	154.15-100.05	80 (C-F), 20 (C-C)	$\nu$ (C-F)
1181	49.62	90 (C-F),	$\nu$ (C-F)
1144	190.25	100 (C-F)	$\nu$ (C-F)
1124	41.76	50 (C-F), 40 (F-C-F), 10 (C-Si)	$\nu$ (C-F)
1111	57.70	100 (C-F)	$\nu$ (C-F)
1017	58.22	70 (C-F), 20 (C-C), 10(C-Si)	$\nu$ (C-F)
912-932	9.48-62.54	100 (H-Si-H)	$\delta_s$ (SiH <sub>3</sub> )
833-875	60.42-475.26	90 (H-Si-H), 10(Si-Si-H)	$\delta_{as}$ (SiH <sub>3</sub> )
782	38.17	65 (C-Si), 15 (C-C), 20 (C-F)	$\nu$ (Si-C)
716	74.93	60 (C-F), 20 (C-C-F), 20 (C-Si)	$\delta$ (CF)

Таблица 5. Рассчитанные на уровне wB97XD/6-31+G\*\* частоты и интенсивности полос в ИК спектрах, формы нормальных колебаний и условное отнесение полос модельной молекулы C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Nu, см <sup>-1</sup>	I, км/моль	р.п.э., %	Отнесение
2895-2982	0.01-58.99	100 (C-H)	$\nu_{s,as}$ групп -CH <sub>3</sub> и -CH <sub>2</sub> -
2121-2143	4.26-320.28	100 (Si-H)	$\nu_s$ (SiH <sub>3</sub> )
1364-1454	0.5523-8.879	50(H-C-H), 50(C-C-H)	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) и sc (CH <sub>2</sub> )
1256-1337	0.60-2.64	100 (C-C-H)	$\delta_s$ (C-H)
1169-1182	0.44-2.58	50(C-C-H), (Si-C-H)	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
1058	9.03	22(C-C-H), 16(C-C), 8(C-C-C)	$\nu$ (C-C)
1015	1.37	100 (C-C)	$\nu$ (C-C)
1003	1.63	50(Si-C-H), 50(C-C-H)	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
971	5.18	100 (C-C)	$\nu$ (C-C)
880-921	0.95-120.66	100 (H-Si-H)	$\delta$ (SiH <sub>3</sub> )
858-860	5.37-11.69	69(C-C), 21(C-C-H), 10(C-C-C)	$\nu$ (C-C)
836-839	391.17-439.90	12(Si-Si-H), 12(H-Si-H)	$\delta$ (SiH <sub>3</sub> )
680	10.74	66(C-Si), 6(C-C-C), 4(Si-C-C)	$\nu$ (Si-C)

Таблица 6. Рассчитанные на уровне wB97XD/6-31+G\*\* частоты и интенсивности полос в ИК спектрах, формы нормальных колебаний и условное отнесение полос модельной молекулы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

ν, см <sup>-1</sup>	I, км/моль	р.п.э., %	Отнесение
3046-3080	2.13-30.44	100 (C-H)	ν (C-H)
2124-2144	2.51-264.36	100 (Si-H)	ν (Si-H)
1405-1570	0.10-11.03	50 (C-C), 50 (C-C-H)	δ (C-H)
1261-1308	2.00-3.28	50 (C-C), 50 (C-C-H)	δ (C-H)
1140-1169	0.09-1.33	100 (C-C-H)	δ (C-H)
1068	16.53	50 (C-C), 25 (C-Si), 25(C-C-C)	ν (C-C)
1006-1057	0.60-2.11	50 (C-C), 50 (C-C-H)	δ (C-H)
971	1.77	50 (C-C-C), 50 (C-C)	δ (C-C-C)
910-921	0.16-77.34	100 (H-Si-H)	δ (SiH <sub>3</sub> )
839-879	169.21-	50 (H-Si-H), 50 (Si-Si-H)	δ (SiH <sub>3</sub> )
673	1.85	54(C-Si), 20(C-C-C), 16(C-C-H)	ν (Si-C)

Из результатов расчетов следует, что полосы Si-C валентных колебаний расположены в области 650 – 850 см<sup>-1</sup> и имеют низкую интенсивность (от 1.85 до 38.17 км/моль), по сравнению, например, с интенсивностью рядом лежащей полосы -SiH<sub>3</sub> деформационного колебания, составляющей ~ 450 км/моль.

Спектры синтезированных образцов сложнее спектров модельных соединений и модификаторов поверхности. В них доминируют широкие полосы валентных колебаний Si-O (~1100 см<sup>-1</sup>), адсорбированных молекул воды и гидроксильных групп (в областях ~3300 и 1640 см<sup>-1</sup>), относительная интенсивность которых сильно изменяется от образца к образцу. На их фоне проявляется несколько слабых полос, в том числе и в исследуемой области (рис.43).

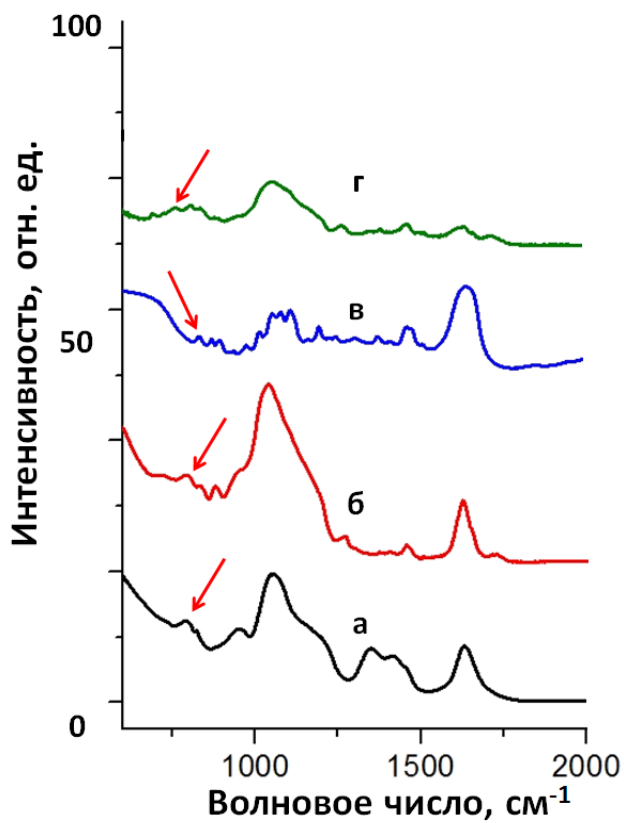


Рис.43. ИК спектры полученных образцов нк-Si: а) C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-нк-Si , б) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-нк-Si, в) C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-нк-Si, г) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-нк-Si.

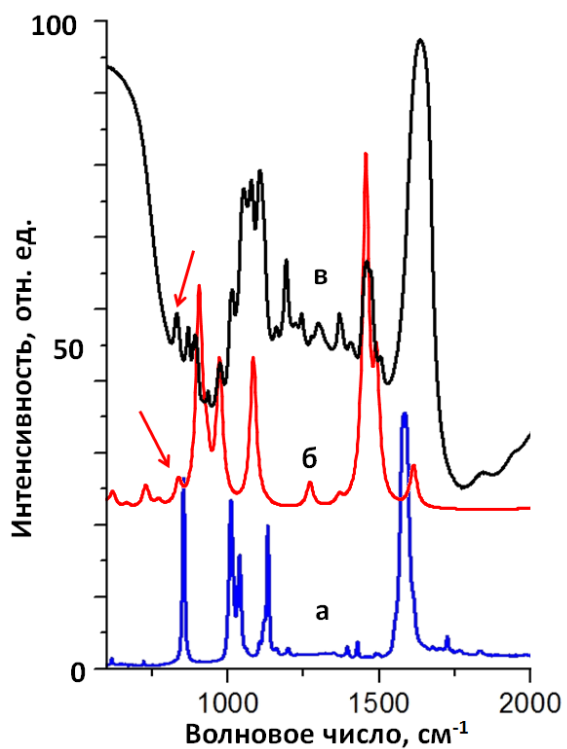


Рис. 44. Экспериментальные ИК-спектры прекурсора C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br (а), образца C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-нк-Si (в) и расчетный спектр модельной молекулы C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (б).

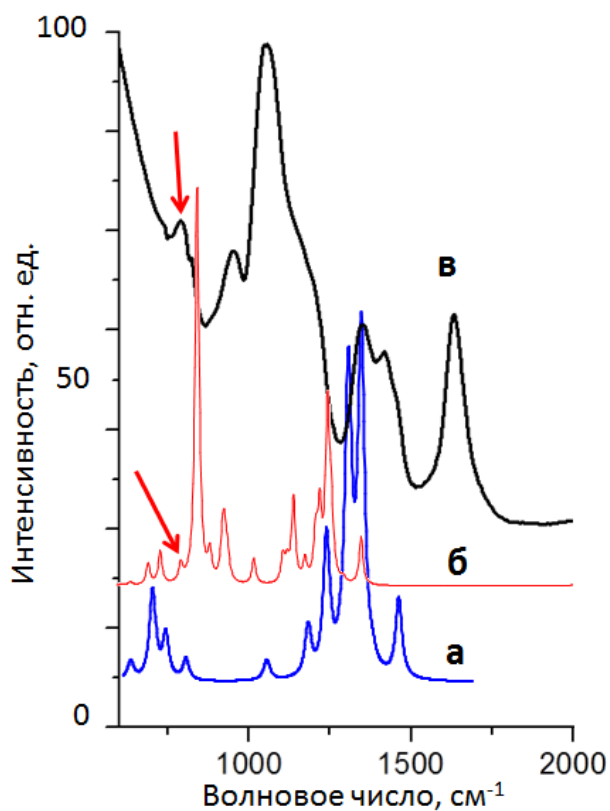


Рис.45. Экспериментальные ИК-спектры прекурсора  $C_4F_9Br$  (а), образца  $C_4F_9$ -нк-Si (в) и расчетный спектр модельной молекулы  $C_4F_9Si(SiH_3)_3$  (б).

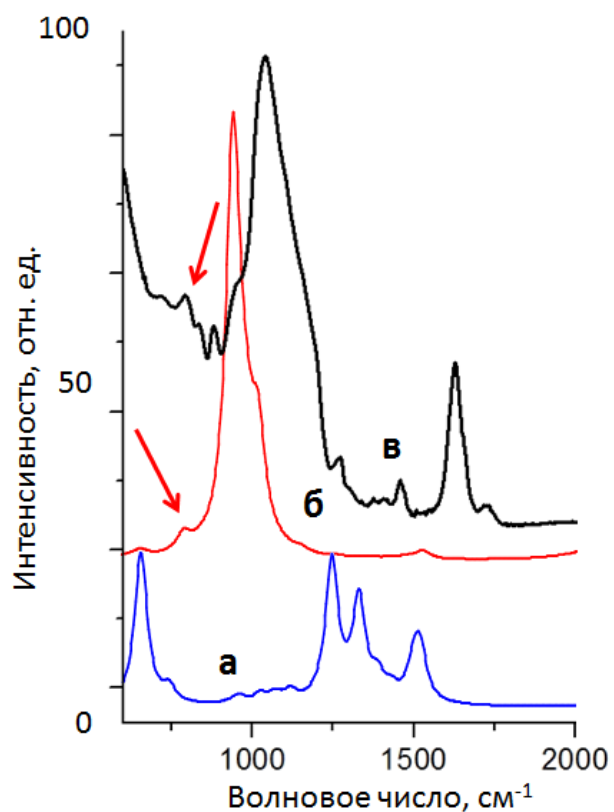


Рис.46 Экспериментальные ИК-спектры прекурсора  $C_4H_9I$  (а), образца  $C_4H_9$ -нк-Si (в) и расчетный спектр модельной молекулы  $C_4H_9Si(SiH_3)_3$  (б).

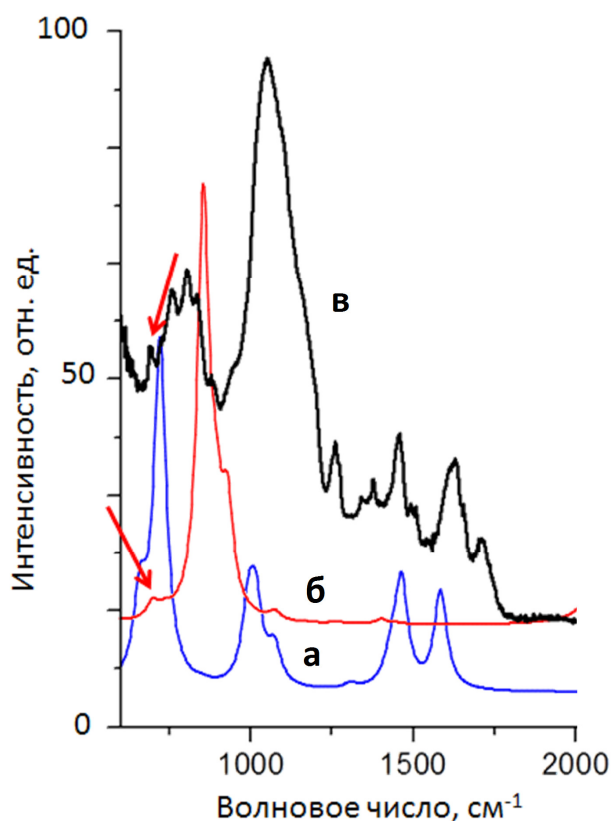


Рис.47. Экспериментальные ИК-спектры прекурсора  $C_6H_5I$  (а), образца  $C_6H_5\text{-нк-Si}$  (в) и расчетный спектр модельной молекулы  $C_6H_5Si(SiH_3)_3$  (б).

На рисунках 43-47 экспериментальные ИК спектры синтезированных нами образцов сопоставлены со спектрами веществ-модификаторов и рассчитанными спектрами модельных соединений. Слабые полосы, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям Si-C, указаны стрелками. Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов приведено в таблице 7.

Таблица 7. Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот и интенсивностей Si-C валентных колебаний.

Образец	Расчет			Эксперимент	
	$\nu$ , $cm^{-1}$	I, км/моль	р.п.э., %	$\nu$ , $cm^{-1}$	отнесение
1	809	21,41	70 (Si-C), 25 (C-F), 5 (C-C)	811	$\nu$ (Si-C)
2	782	38,17	65 (C-Si), 15 (C-C), 20 (C-F)	785	$\nu$ (Si-C)
3	680	10,72	66 (C-Si), 20 (C-C-C), 14 (Si-C-C)	685	$\nu$ (Si-C)
4	673	1,85	54(C-Si), 20(C-C-C), 16(C-C-H), 10(C-C)	674	$\nu$ (Si-C)

В спектрах также проявляются полосы собственных колебаний лигандов, однако, их смещение и перераспределение интенсивностей (судя по результатам расчетов прекурсоров и модельных молекул) затрудняют их надежную интерпретацию.

Таким образом, нами синтезированы образцы нк-Si с поверхностью, модифицированной различными органическими лигандами. Изучены и интерпретированы их ИК спектры. Проведены квантово-механические расчеты колебательных спектров модельных соединений. На основании сравнения экспериментальных и расчетных данных сделан вывод о химической связи радикалов с частицами нанокремния [214].

### 2.5.3. Методы рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)

Кроме метода ИК-спектроскопии факт образования химической связи между органическими лигандами и поверхностью частиц нанокремния доказывался методом XPS. Для качественного анализа применялся метод EDX. Ниже приведены примеры анализа полученных образцов указанными методами.

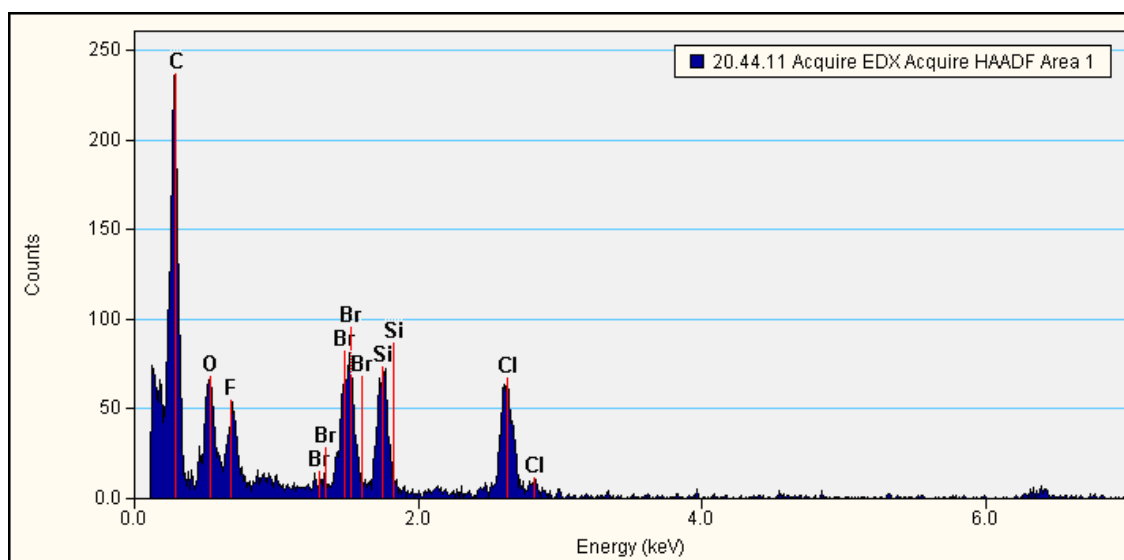
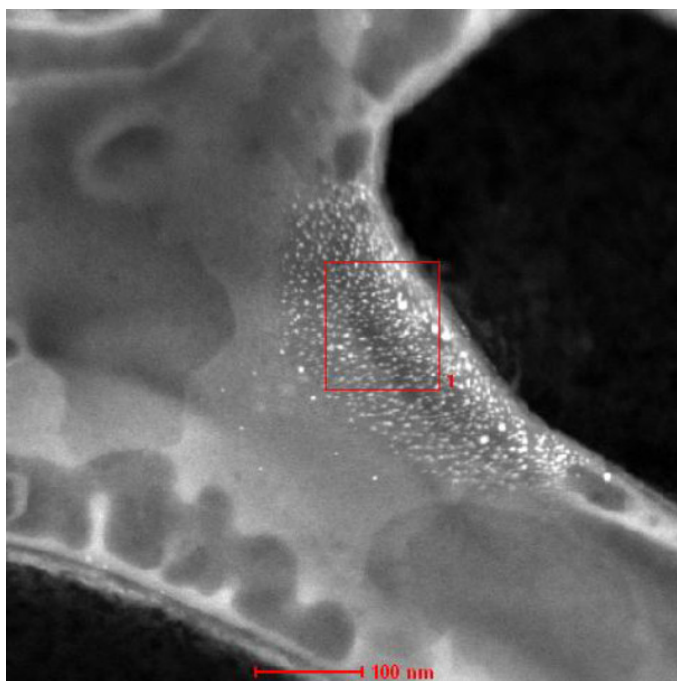


Рис. 48. Результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа наноструктур кремния, стабилизированных перфторфенильными лигандами (образец 35-1).



a)



б)

Element	Weight %	Atomic %
O(K)	30.932	51.471
F(K)	4.714	6.606
Si(K)	19.857	18.823
Cl(K)	19.804	14.872
Br(K)	24.691	8.226

в)

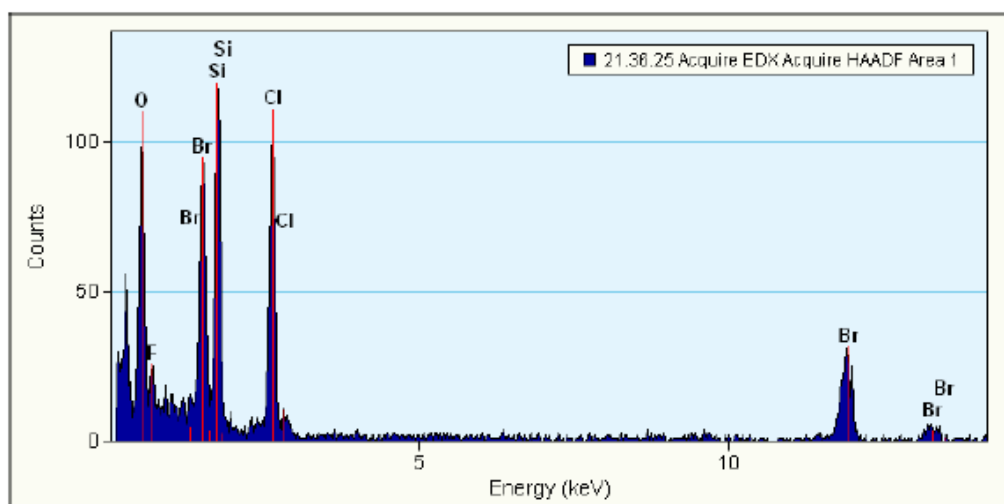
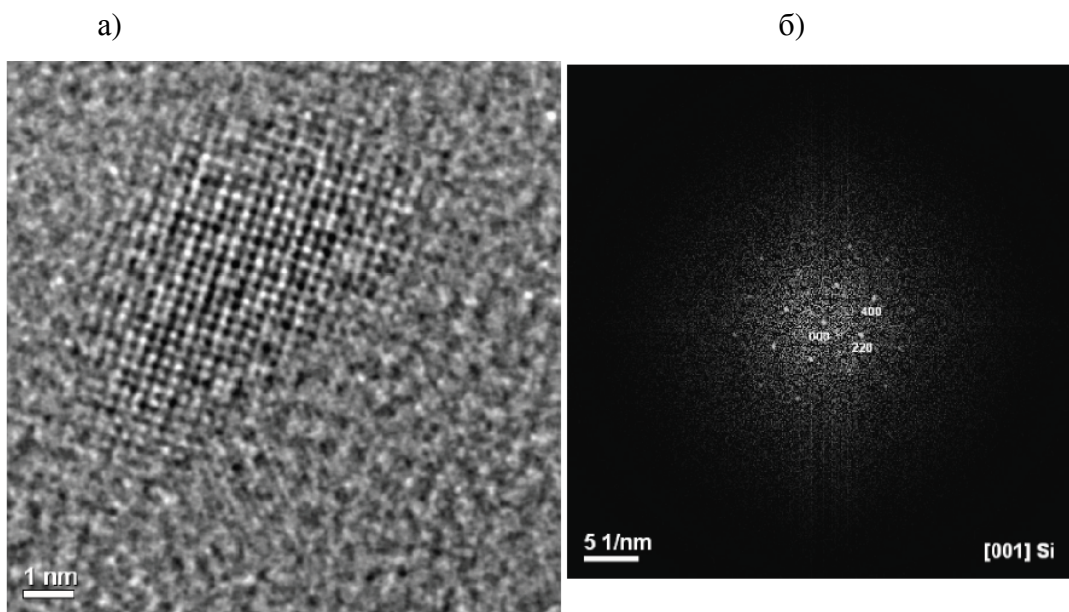
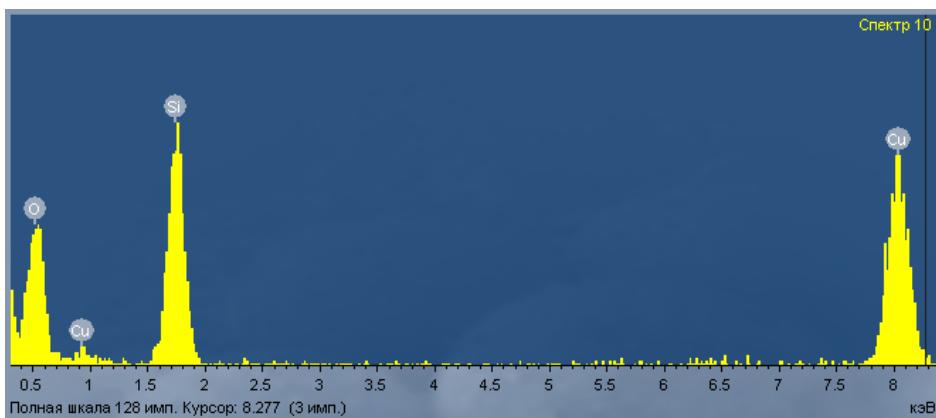


Рис. 49. а) Обзорное ПЭМ фото образца 35-2 с обозначением выделенной площади; б) элементный анализ с выделенной площади; в) результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа наноструктур кремния, стабилизированных перфторфенильными лигандами.



в)



г)

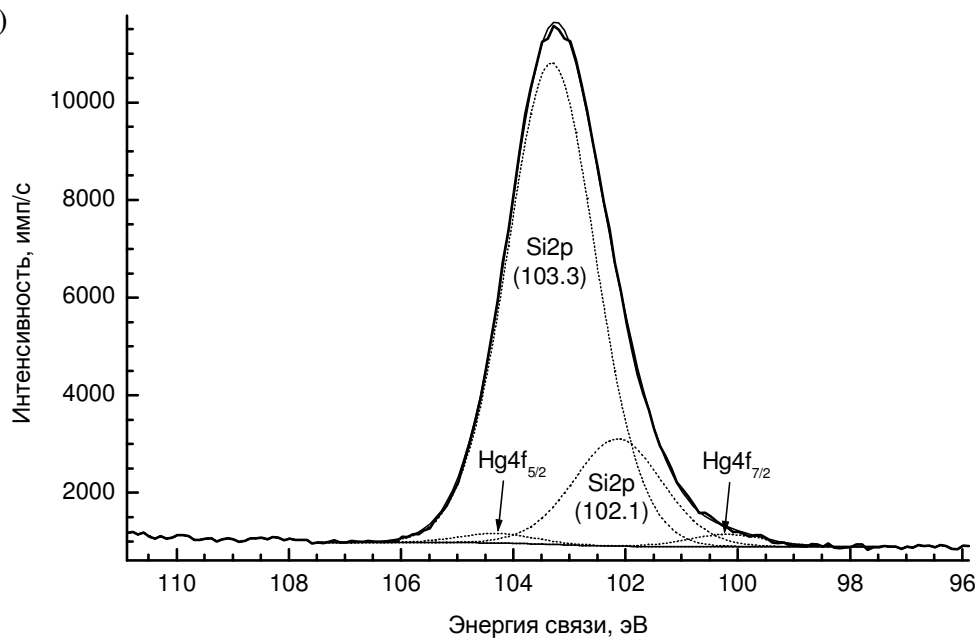
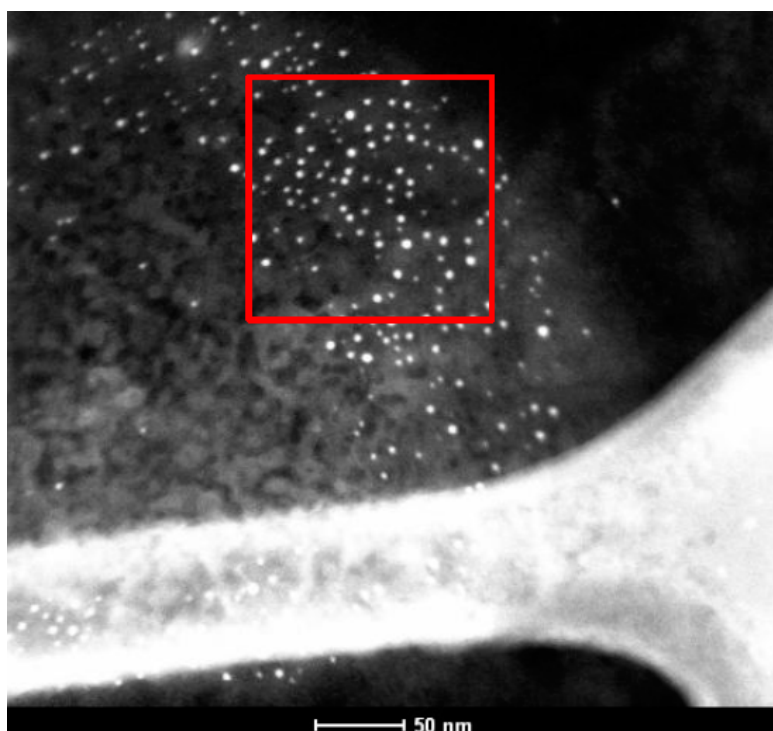


Рис. 50. Результаты а) ПЭМВР, б) электронной дифракции, в) рентгеновского энергодисперсионного анализа и г) XPS спектр линий Si2p- и Hg4f-электронов исследованного образца 39.

a)



б)

Element	Weight %	Atomic %	Uncert. %
C(K)	90.89	95.76	2.64
O(K)	2.64	2.09	0.30
F(K)	0.34	0.22	0.12
Si(K)	0.48	0.21	0.10
Cl(K)	4.05	1.44	0.25
Br(K)	1.57	0.24	0.31

в)

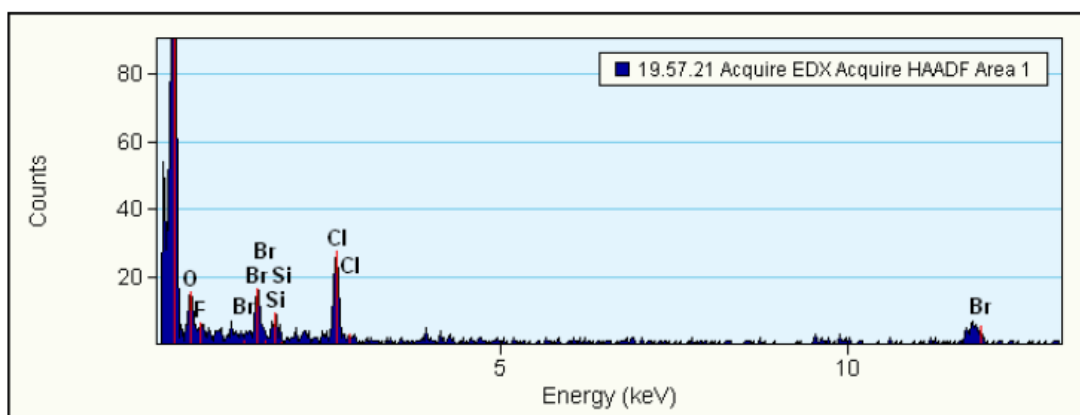


Рис. 51. а) Обзорное ПЭМ фото; б) элементный анализ с выделенной площади; в) EDX анализ наноструктур кремния, стабилизированных перфторбутильными лигандами (образец 33) .

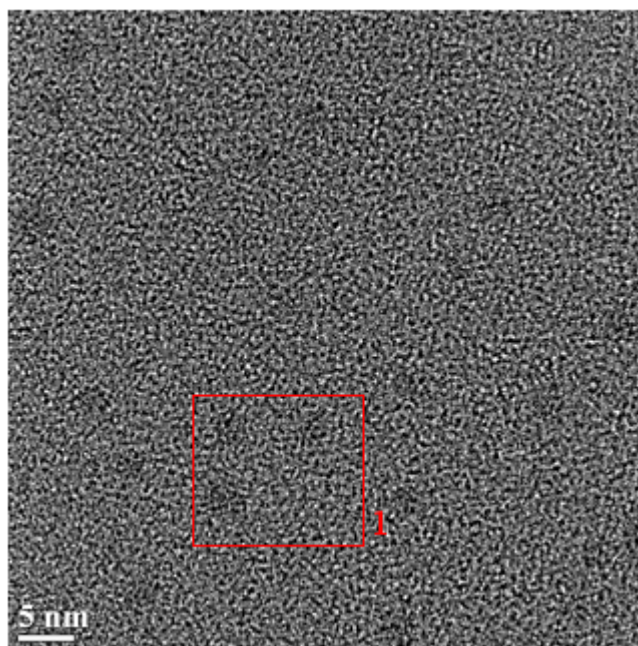


Рис. 52. ПЭМ фото частиц нанокремния, функционализированных бутильными лигандами.

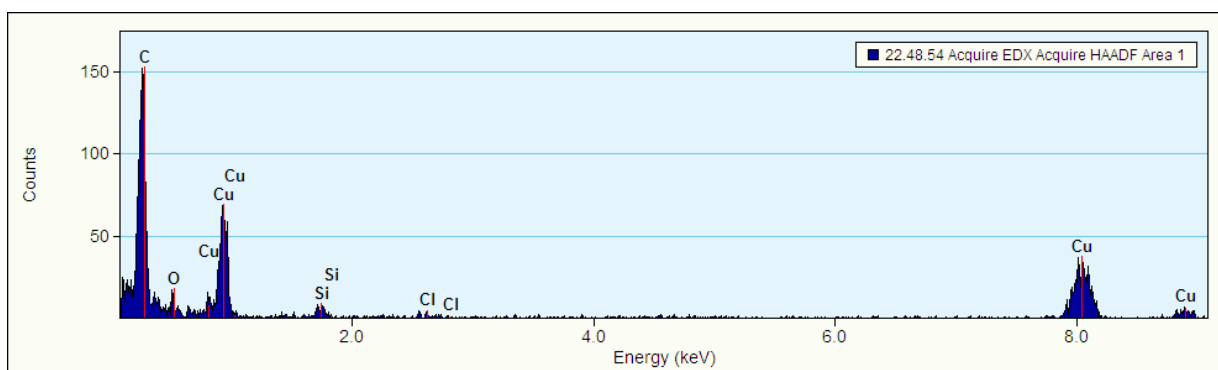
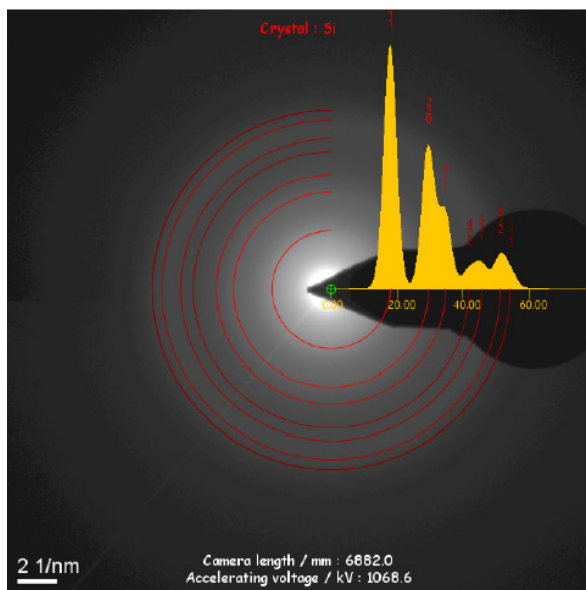
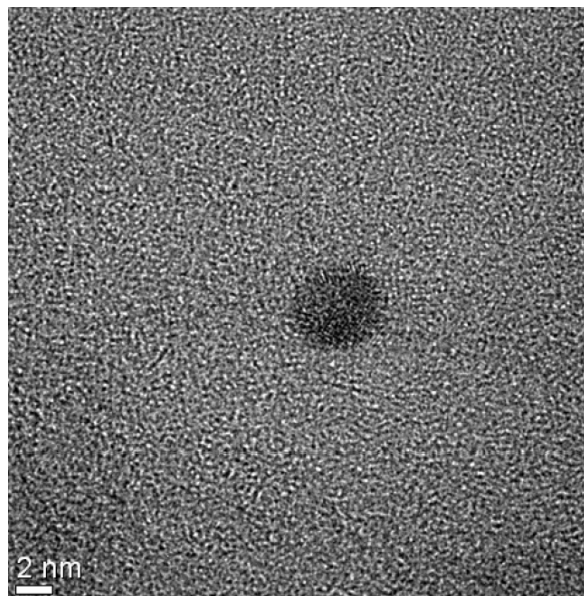


Рис. 53. Результаты EDX анализа наноструктур кремния, стабилизированных бутильными лигандами (образец 34).

a)



б)



в)

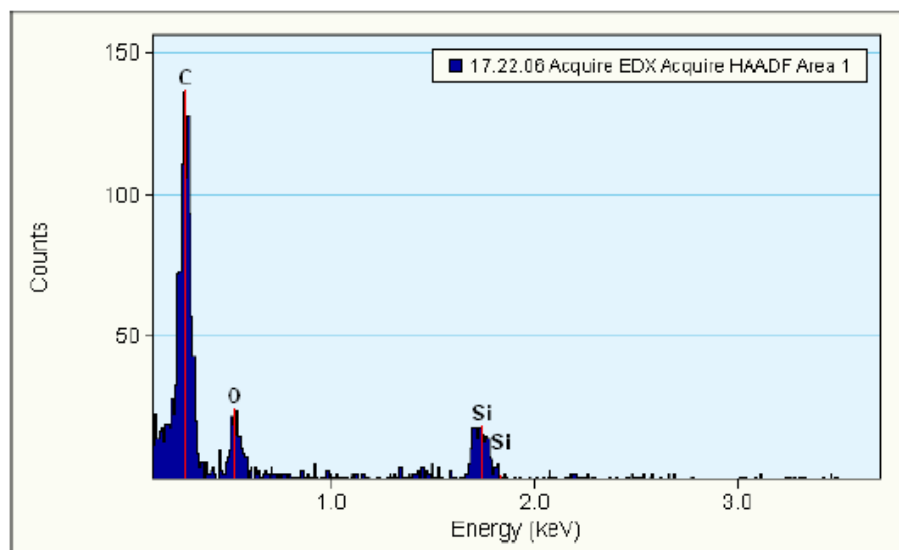


Рис. 54. а) Дифрактограмма и б) ПЭМВР фото частицы Rh-нк-Si. в) EDX анализ наноструктур кремния, стабилизированных фенильными лигандами (образец 37).

## Примеры XPS спектров

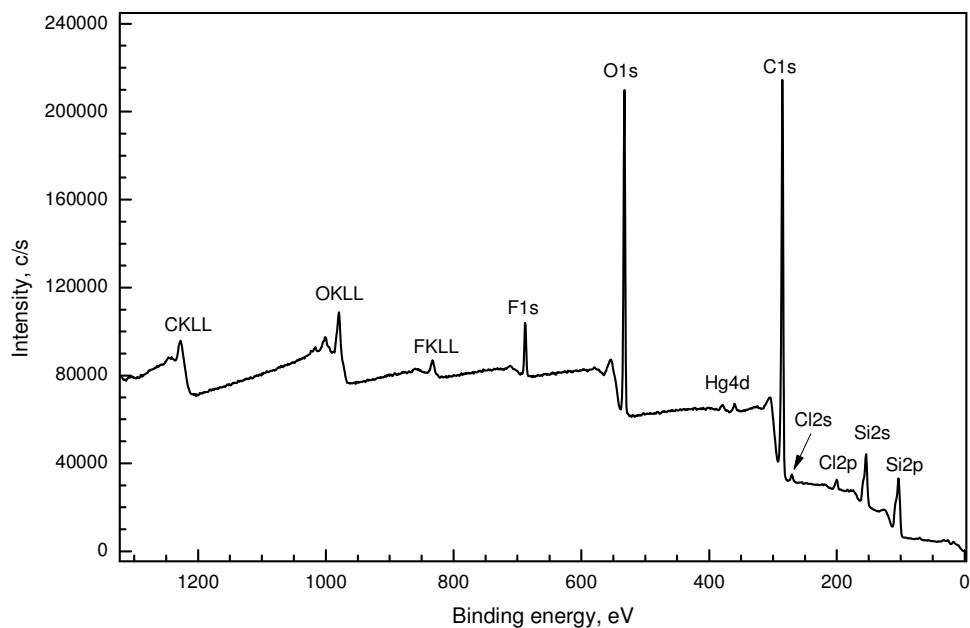


Рис. 55. Обзорный XPS спектр (образец 35-1).

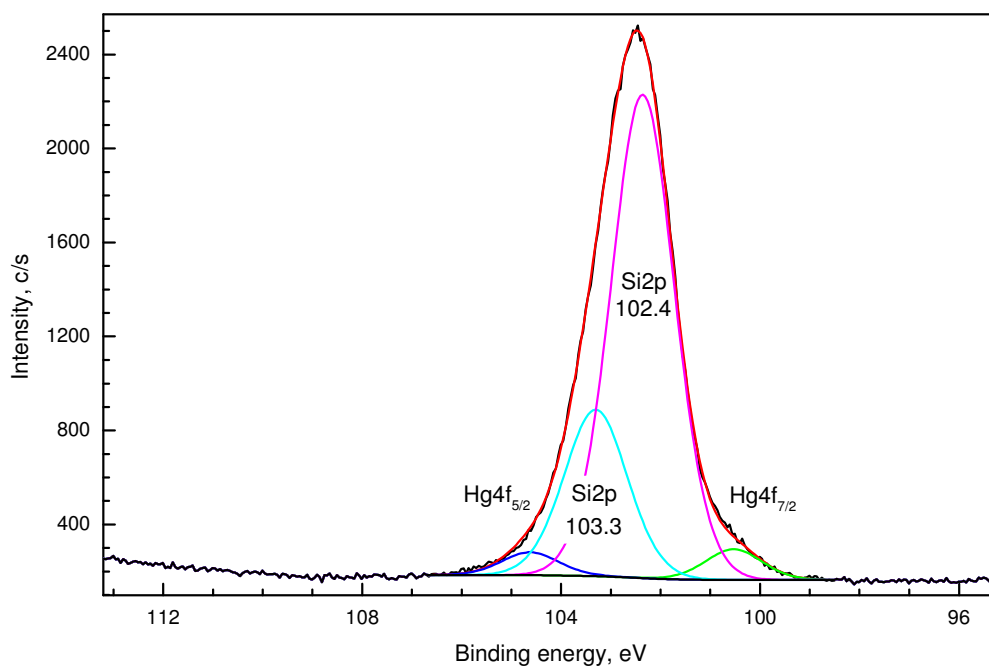


Рис. 56. XPS спектр для Si2p и Hg4f линий образца 35-1.

Наблюдается суперпозиция линий ртути и линии кремния. Сечение возбуждения линий ртути большое и именно поэтому они дают заметный сигнал даже при минимальных концентрациях ртути. В спектре можно выделить два состояния кремния. Линия с энергией связи около 102.4 характерна для кремний-органических соединений. Линия с энергией связи 103.3 эВ соответствует оксиду кремния  $\text{SiO}_2$ . Отметим, что весьма заметна линия F1s в обзорном спектре образца 35-1. Сигнал при 102,4 эВ сильный, что свидетельствует о заметной концентрации лигандов на поверхности нанокремния.



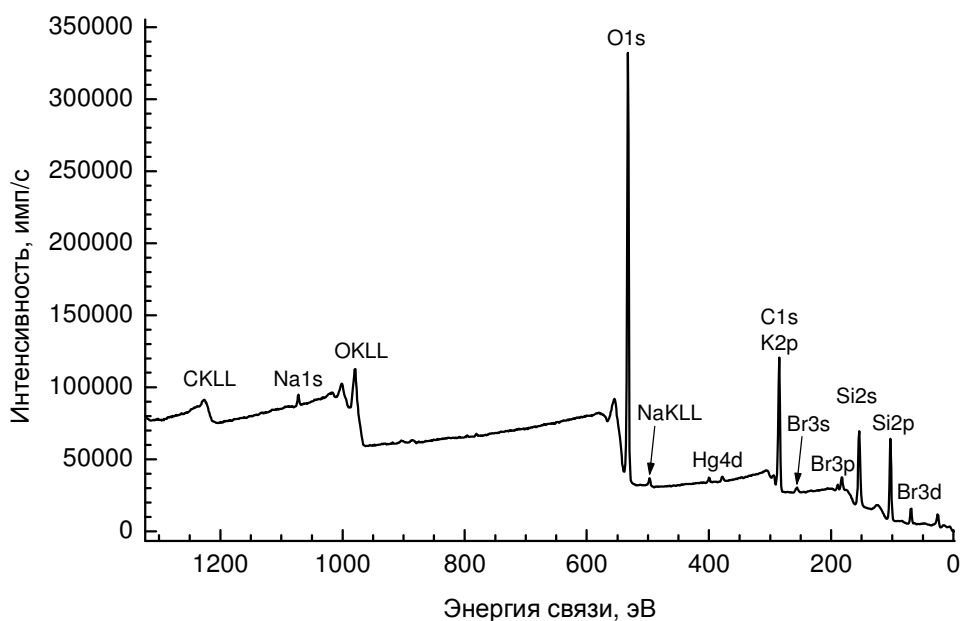


Рис. 57. Обзорный XPS спектр исследованного образца 33.

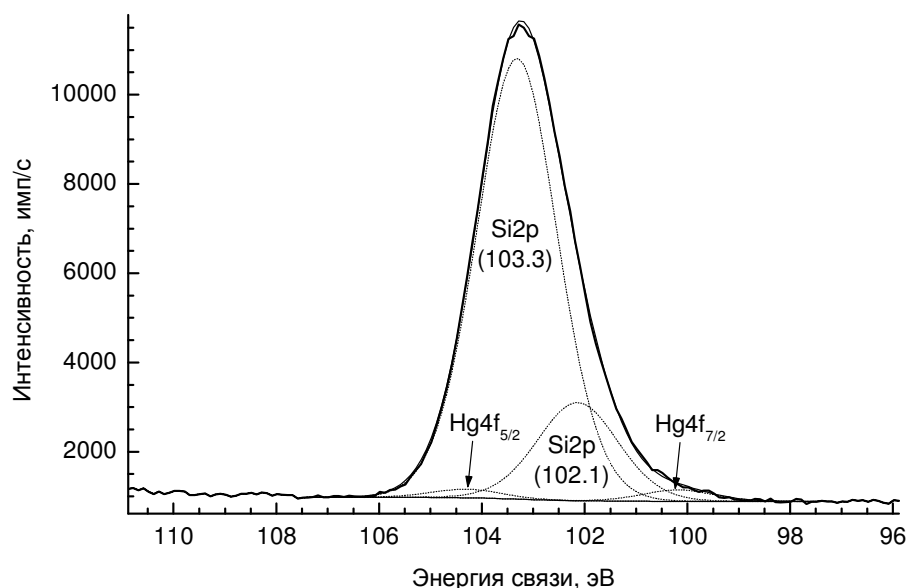


Рис. 58. XPS спектр линий Si2p- и Hg4f-электронов исследованного образца 33. Съемка – АlKa с нейтрализатором. Калибровка по C1s углеводородов – 284.8 эВ. Энергия пропускания – 160 эВ (обзорный спектр) и 40 эВ (отдельные линии).

На спектре рис.58. на линии кремния накладываются линии 4f-электронов ртути, сечение возбуждения которых велико, поэтому они дают сигнал, даже при малой концентрации ртути в образце. В спектре можно выделить два состояния кремния. Линия с энергией связи около 102.1 характерна для кремний-органических соединений. Линия с энергией связи 103.3 эВ соответствует оксиду кремния SiO<sub>2</sub>. Сигнал 102,1 эВ слабый, что свидетельствует о минимальной концентрации лигандов на поверхности наночастиц кремния в данном образце.

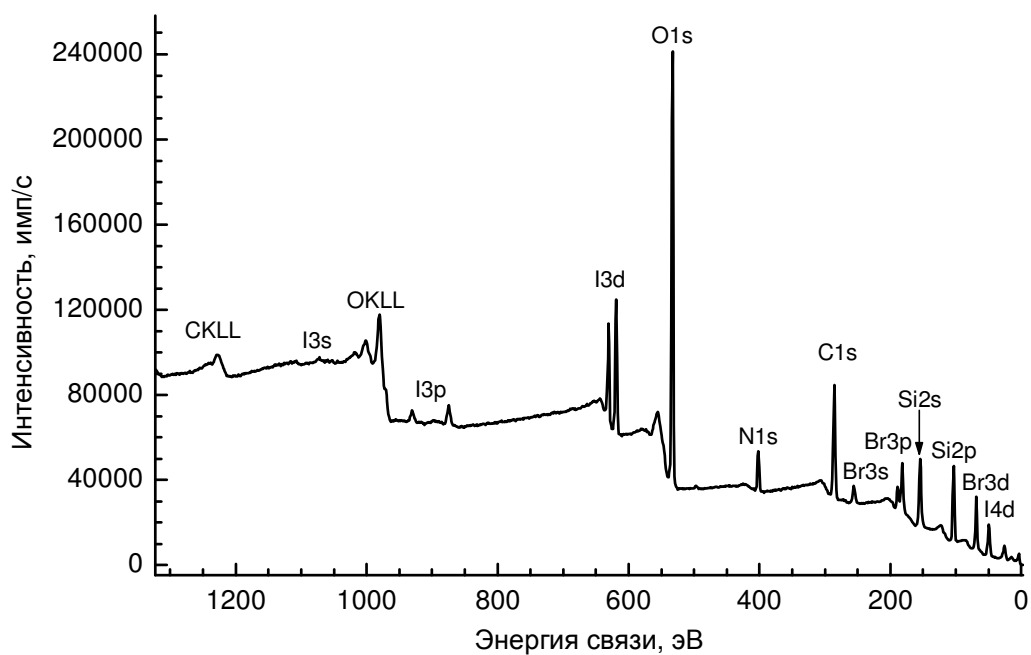


Рис. 59. Обзорный XPS спектр исследованного образца 42.

Съемка – АlKa с нейтрализатором. Калибровка по C1s углеводородов – 285.0 эВ.

Энергия пропускания – 160 эВ (обзорный спектр) и 40 эВ (отдельные линии).

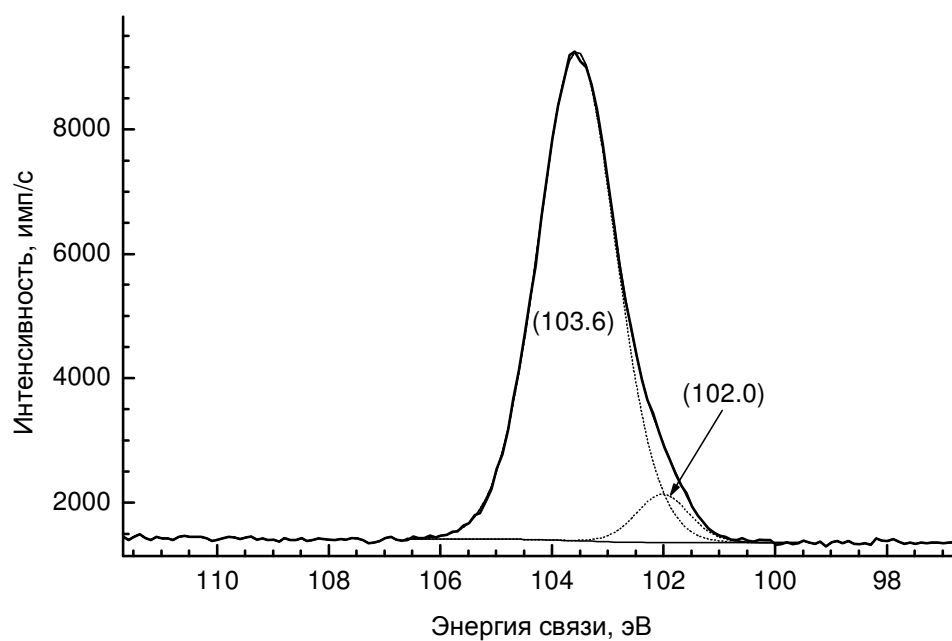


Рис 60. XPS спектр линий Si2p-электронов исследованного образца 42

Таблица 8. Концентрации элементов на поверхности исследованного образца 43, рассчитанные по XPS спектрам высокого разрешения (ат. %).

Образец	I	O	N	C	Si	Br
43	1.5	37.3	6.4	34.8	16.5	3.5



В спектре рис.60 наблюдаются два состояния атомов кремния. Линия с энергией связи около 102.0 эВ характерна для кремний-органических соединений, типа силоксанов. Этот факт свидетельствует о химической связи карбена с поверхностью нк-Si в образце 42. Линия с энергией связи 103.6 эВ соответствует оксиду кремния SiO<sub>2</sub>. Наличие азота (6,4 ат. %) также свидетельствует о “пришивке” лиганда к поверхности наночастицы, так как азот входит в состав молекулы гетероциклического карбена. Слабый сигнал при 102,0 эВ указывает на весьма незначительную концентрацию карбена на поверхности нанокремния и может служить объяснением отсутствия сигнала химического сдвига в области, характерной для ННС, в спектрах твердотельного ЯМР для образца 42.

## 2.6. Фотолюминесценция стабилизированных дисперсий нанокремния

### 2.6.1. Влияние воды и алифатических спиртов на фотолюминесценцию нанокремния.

Необходимо отметить, что интенсивность ФЛ большинства синтезированных образцов нанокремния существенно возрастает при разбавлении дисперсий водой или алифатическими спиртами. Для иллюстрации приведем пример.

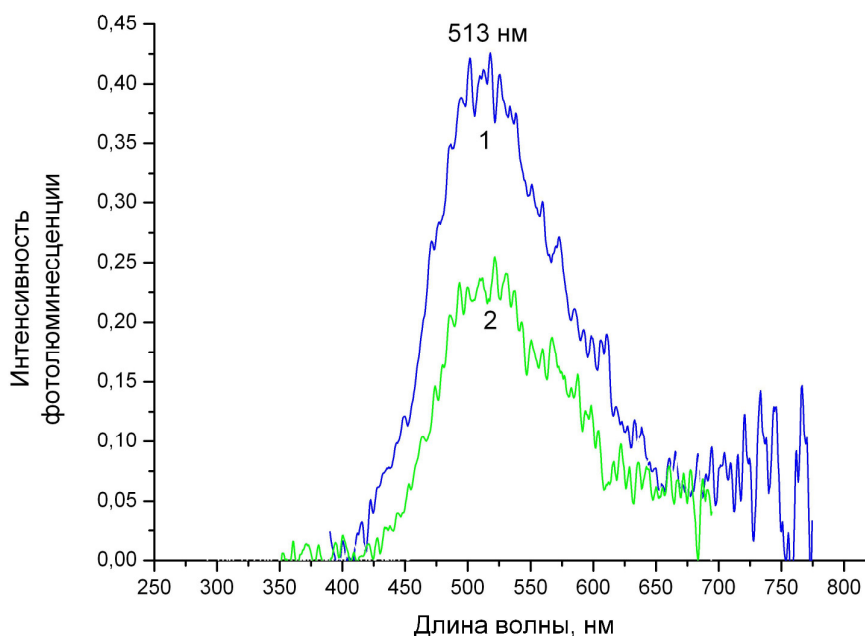


Рис.61. Спектр ФЛ исходной дисперсии нк-Si, синтезированной при восстановлении в диглиме ТЭОСа боргидридом натрия в присутствии mmimI (образец 31): 1 -  $\lambda_{\text{возб.}} = 360$  нм, 2 -  $\lambda_{\text{возб.}} = 320$  нм.

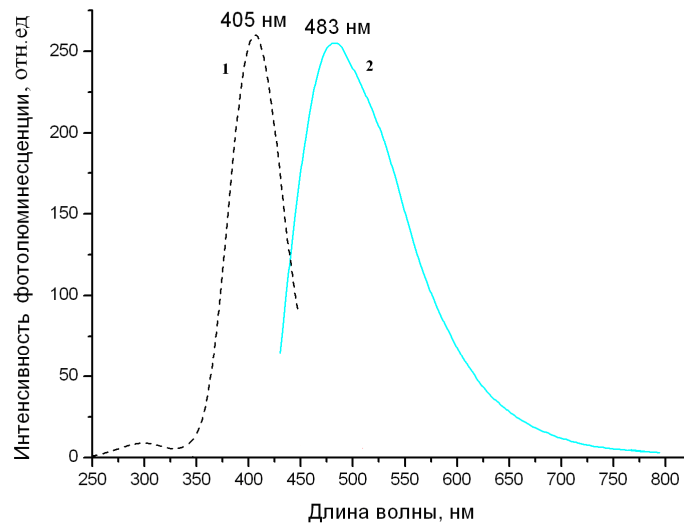


Рис.62. ФЛ образца, полученного в гомогенном синтезе с ТЭОСом (образец 31). Спектр возбуждения (1) измерен при  $\lambda_{\text{фл}} = 464$  нм; спектр ФЛ (2) зарегистрирован при  $\lambda_{\text{возб.}} = 406$  нм. Исходная дисперсия разбавлена по объему водой в соотношении 3:1.

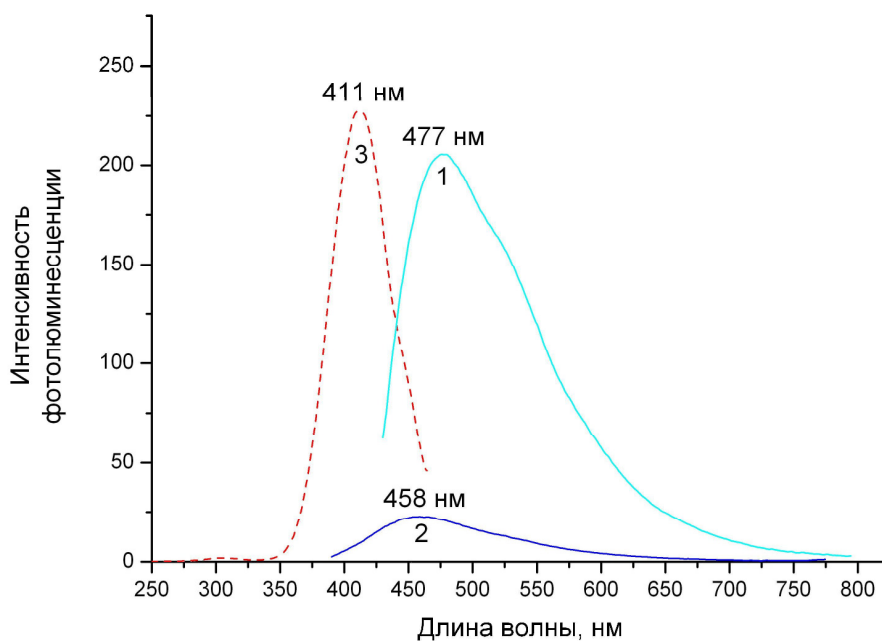


Рис.63. ФЛ образца, полученного в гомогенном синтезе с ТЭОСом (образец 31). Спектр ФЛ (1) зарегистрирован при  $\lambda_{\text{возб.}} = 410$  нм, спектр ФЛ (2) - при  $\lambda_{\text{возб.}} = 365$  нм. Спектр возбуждения (3) измерен для  $\lambda_{\text{фл}} = 477$  нм; исходная дисперсия разбавлена по объему метиловым спиртом в соотношении 3:1.

Как видно из рис. 61-63 при разбавлении исходной дисперсии водой или метиловым спиртом интенсивность ФЛ возросла примерно в 500 – 600 раз.

## 2.6.2. Фотолюминесценция нанокремния, функционализированного карбеном.

Впервые нами была изучена ФЛ нк-Si, стабилизированного карбеном [142].

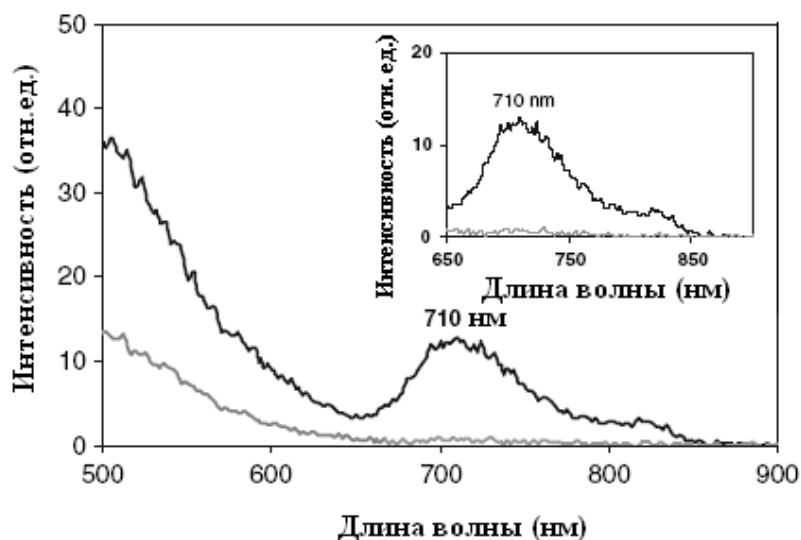


Рис.64. Спектр ФЛ дисперсии наночастиц Si в диглиме, стабилизированных pttmI (расположенная ниже серая кривая – спектр контрольного образца). Длина волны возбуждения - 320 нм. Вставка демонстрирует полосу ФЛ в интервале 650–900 нм для образца 10 [142].

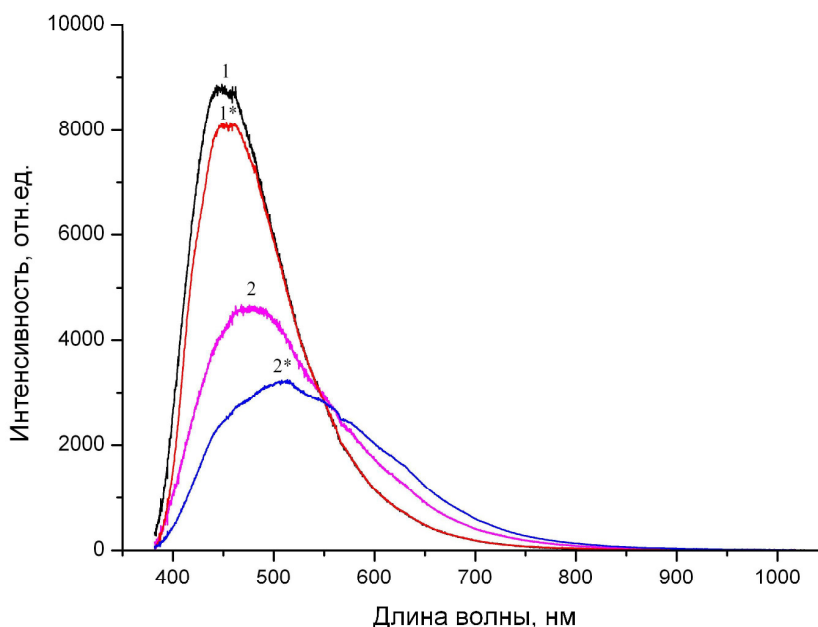


Рис.65. Спектры ФЛ дисперсии (1) и плёнки (2) на кварце нанокремния, стабилизированного карбеном (образец 19). Спектры ФЛ того же образца через неделю: дисперсия (1\*) и плёнка на кварце (2\*). Спектры откорректированы на аппаратную функцию прибора.

Интенсивность ФЛ как дисперсии так и плёнки на кварце образца 19 заметно снижается с течением времени, что, по-видимому, связано с изменением поверхностных состояний нанокремния, обусловленным окислением нк-Si кислородом воздуха. Замена растворителя и применение более энергичного восстановителя для образца 19 нашло отражение в заметном изменении спектра ФЛ в области 650 – 900 нм.

### 2.6.2.1. Кинетика затухания ФЛ нанокремния, стабилизированного карбеном.

Кинетические характеристики ФЛ образца 19 были определены для дисперсий (1) и для плёнок на кварце (2) см. предыдущий рисунок.

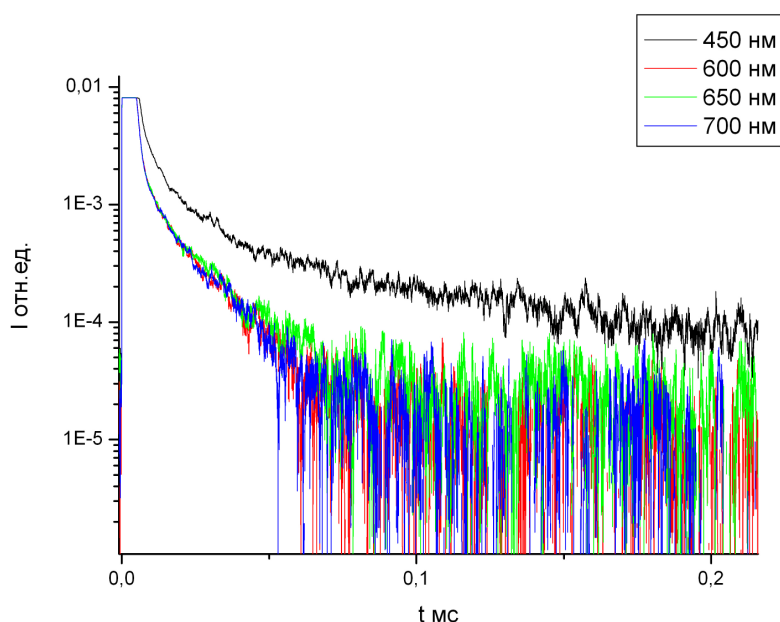


Рис.66. Кинетика затухания ФЛ дисперсии нанокремния, стабилизированного карбеном, (образец 19) в миллисекундном диапазоне. На вставке указаны длины волн ФЛ, на которых производились кинетические измерения.

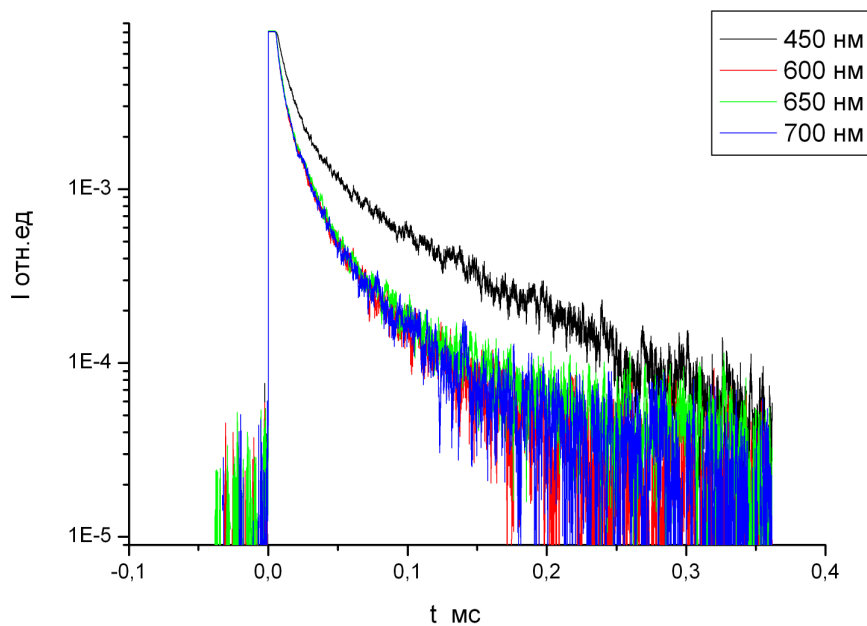


Рис.66. Кинетика затухания ФЛ плёнки на кварце образца 19 в миллисекундном диапазоне. На вставке указаны длины волн ФЛ, на которых производились кинетические измерения.

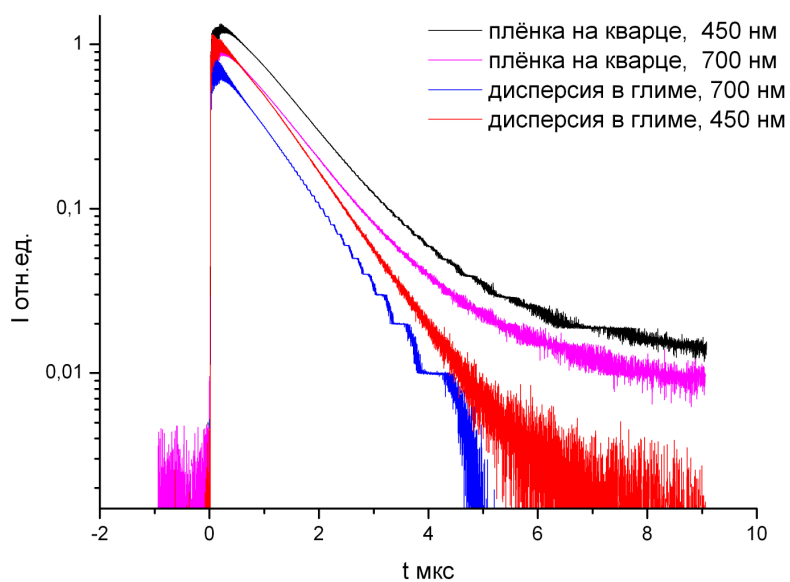


Рис.67. Кинетика затухания ФЛ дисперсии и плёнки на кварце образца 19 в микросекундном диапазоне. На вставке указаны длины волн ФЛ, для которых производились кинетические измерения.

### 2.6.3. Влияние ионной жидкости на ФЛ нанокремния.

Изучено влияние ионной жидкости – *tmimI* – на спектральные характеристики ФЛ образцов нанокремния, функционализированных алкильными и перфторалкильными лигандами.

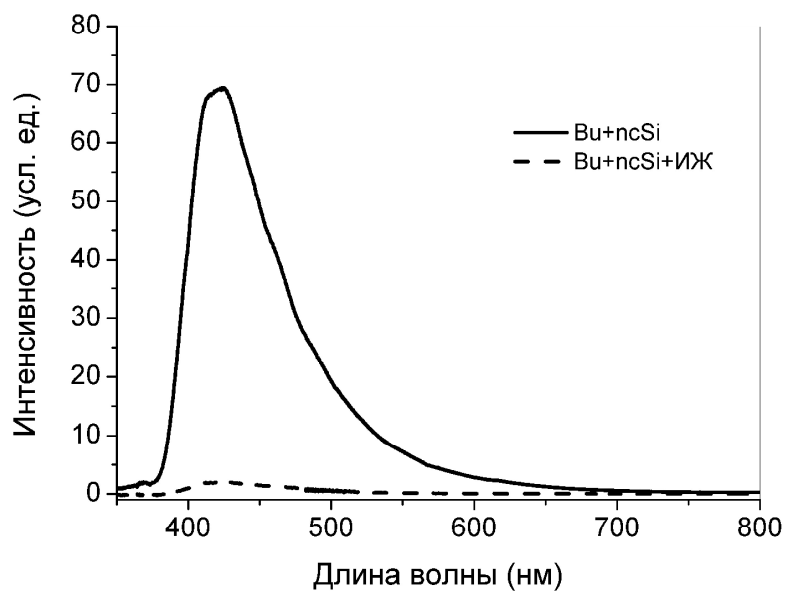


Рис. 68. Спектр ФЛ дисперсии в глицерине наночастиц кремния, стабилизированных бутильными лигандами (образец 34).

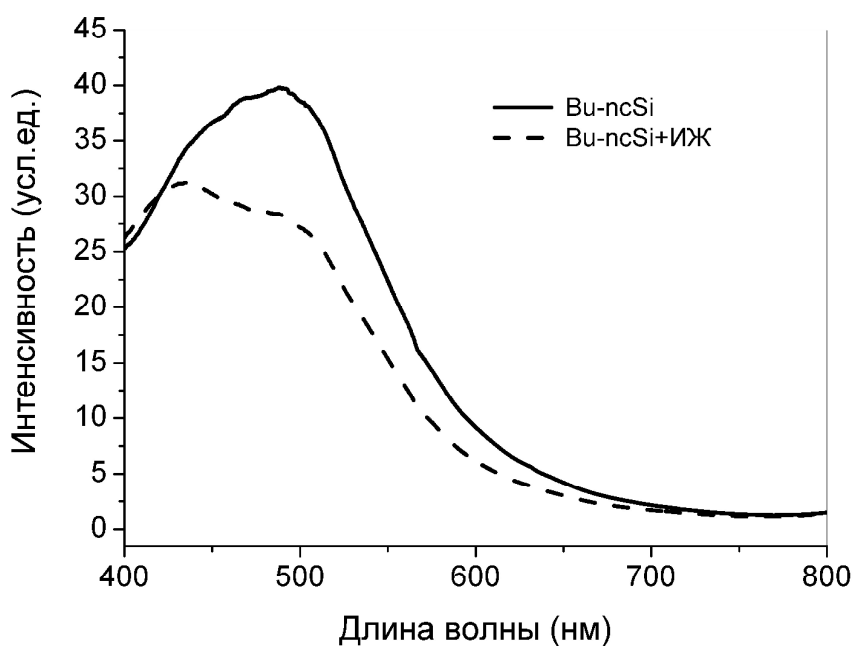


Рис. 69. Спектр ФЛ в твердой фазе наночастиц кремния с бутильными лигандами (образец 34) на поверхности.

Спектры ФЛ нк-Si с бутильными лигандами на поверхности в дисперсии и в твердом состоянии приведены на рис. 68-69, из которых видно, что интенсивности спектров ФЛ нк-Si с бутильными лигандами на поверхности уменьшаются, если к нк-Si добавить ионную жидкость 1,3-диметилимидазолий иодид. В отличие от обычных солей, обладающих низкой адгезией к нк-Si, ионные жидкости (ИЖ) легко стеклуются и хорошо сорбируются на поверхности частиц нк-Si. ИЖ добавлялись для того, чтобы по результатам взаимодействия с входящими в их состав катионами и анионами выявить несобственные поверхностные состояния нанокремния.

Сопоставление двух спектров дисперсий Вu-ncSi (рис. 68) с ИЖ и без неё показывает, что тушатся как синяя, так и зеленая полосы. Алкильные лиганды на поверхности нк-Si не препятствуют проникновению ионной жидкости непосредственно к поверхности нк-Si. Обе полосы спектра ФЛ незначительно тушатся и в твердой фазе после удаления растворителя (рис. 69), но эффективность тушения сильно снижается. ИЖ не растворяется в углеводородах жирного ряда, и пока в образце есть дифильный растворитель, каковым является диметоксиэтан, ионы ИЖ достигают поверхности нк-Si, а в твердом состоянии эти ионы сорбируются на поверхности только там, где нет бутильных лигандов, что снижает эффективность их действия.

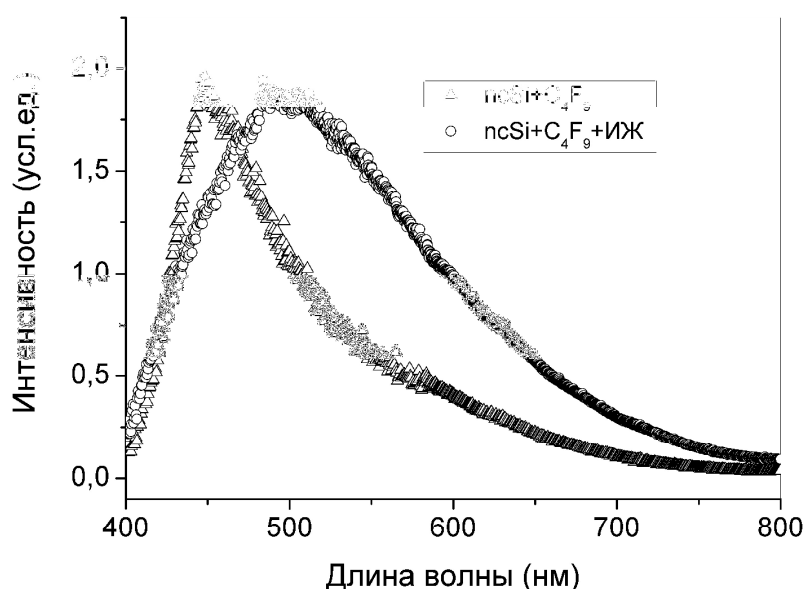


Рис. 70. Спектр ФЛ в твердой фазе наночастиц кремния с перфторбутильными лигандами на поверхности (образец 33).

Интенсивность ФЛ нк-Si с перфторбутилами на поверхности крайне низкая из-за образования сростков у большинства наночастиц, поэтому соответствующие спектры ФЛ не приводятся. Однако установлено, что интенсивность спектра нк-Si с перфторбутилами

на поверхности без ИЖ больше, чем в присутствии ИЖ, т.е. ИЖ тушит ФЛ нк-Si с перфторбутильными лигандами. На рис. 70 приводятся спектры ФЛ твердых образцов. Привлекает сдвиг максимума ФЛ в красную область в образце, содержащем ИЖ. Электроноакцепторные лиганды могут понижать электронную плотность на поверхности нк-Si, а это должно приводить к появлению на поверхности нк-Si нескомпенсированного положительного заряда, который усиливает сорбцию анионов и снижает сорбцию катионов, что, по-видимому, приводит к изменениям в спектре ФЛ, требующим дальнейшего изучения.

На рис. 71 приведены спектры твердой фазы наночастиц кремния, стабилизированных фенильными лигандами, а на рис. 72 – перфторфенильными лигандами.

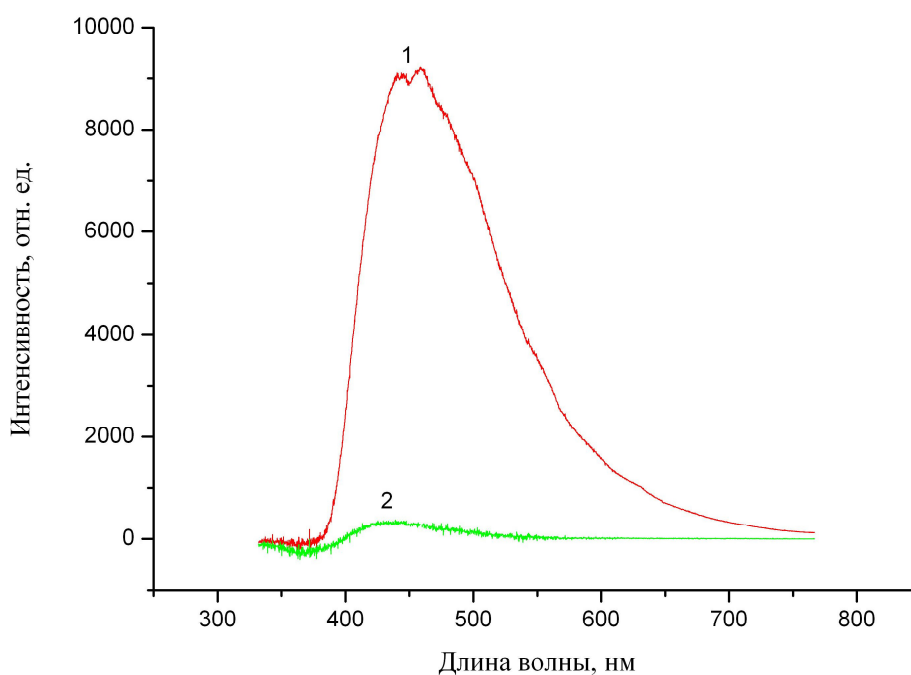


Рис.71. Спектр ФЛ наночастиц кремния, стабилизированных фенильными лигандами (образец 37): 1 – на кварцевой подложке без ИЖ, 2 – на кварцевой подложке с ИЖ (mmimI).



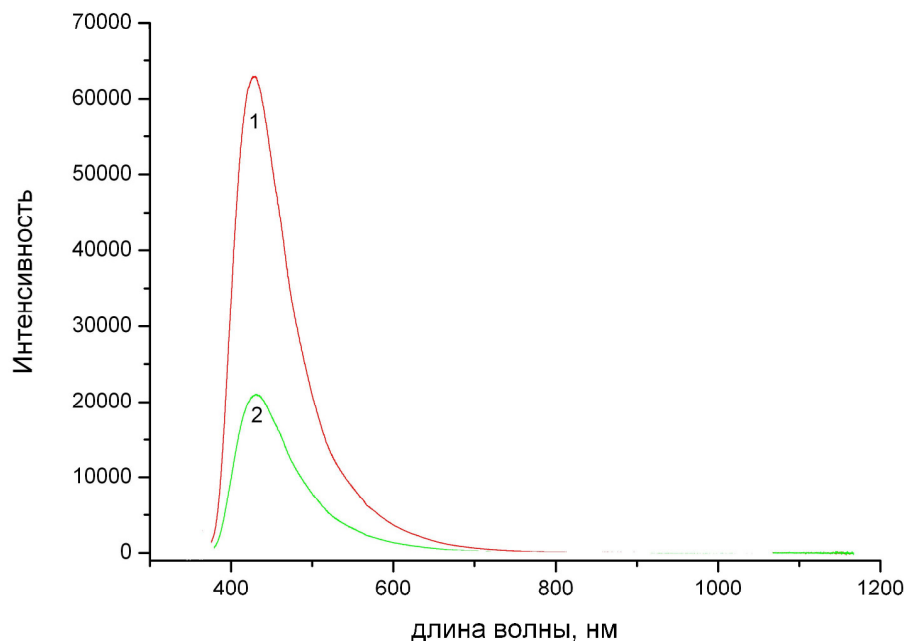


Рис.72. Спектр ФЛ наночастиц кремния, стабилизированных перфторфенильными лигандами (образец 35-1): 1 – на кварцевой подложке без ИЖ, 2 – на кварцевой подложке с ИЖ (mmimI).

Влияние ИЖ на интенсивности спектров ФЛ свидетельствует о сорбции ИЖ на поверхности нк-Si. Причина такой сорбции и механизм влияния ИЖ на интенсивности спектров нк-Si является предметом дальнейшего специального исследования.

#### **2.6.4. Спектры ФЛ нанокремния, стабилизированного органическими лигандами.**

В спектрах ФЛ растворов образцов 33-35, 37 в 1,2-диметоксиэтаноле проявляется широкая интенсивная полоса в синей области спектра при 400-550 нм, структура которой (положение максимумов и их количество) зависит от природы лиганда, модифицирующего поверхность наночастиц, прежде всего от того, является ли он водородным или фтор-содержащим радикалом (рис. 73). Обнаружено, что ФЛ этих образцов несколько отличается от ФЛ немодифицированных наночастиц.

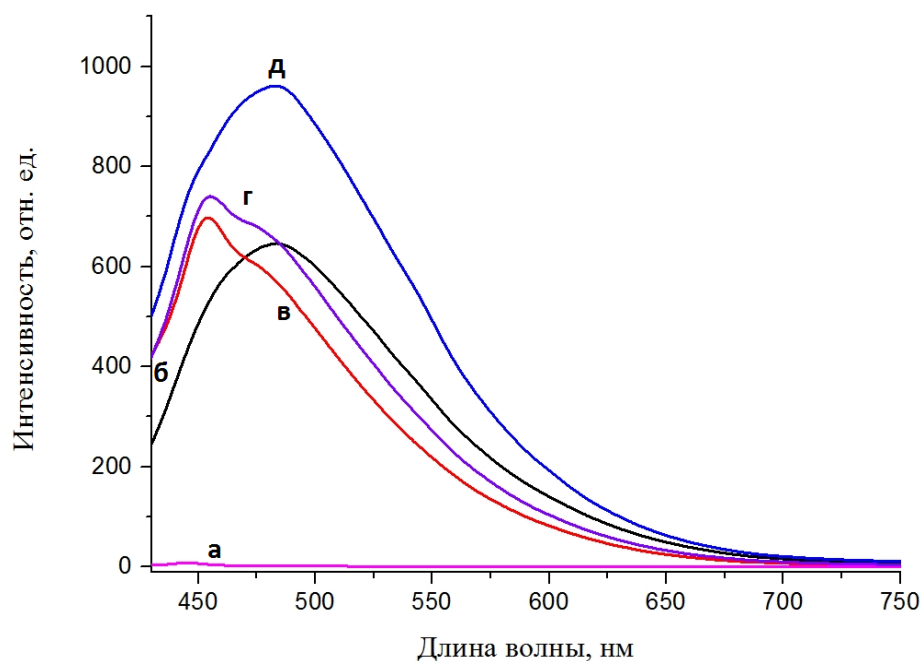


Рис.73. Спектры ФЛ растворов нк-Si, модифицированного органическими лигандами в глиме: а) растворитель; б) F-Bu-нк-Si (образец 33); в) Bu-нк-Si (образец 34); г) Ph-нк-Si (образец 37) и д) FPh-нк-Si (образец 35-1).

Спектры ФЛ регистрировали также на спектрофлуориметре HORIBA FluoroLog 3 NanoLED, также с коррекцией на аппаратную функцию прибора. Люминесценцию возбуждали импульсным светодиодом с длиной волны 344 нм и длительностью импульса 200 пс, что позволяло получать более высокую мощность возбуждающего излучения, чем в предыдущем случае.

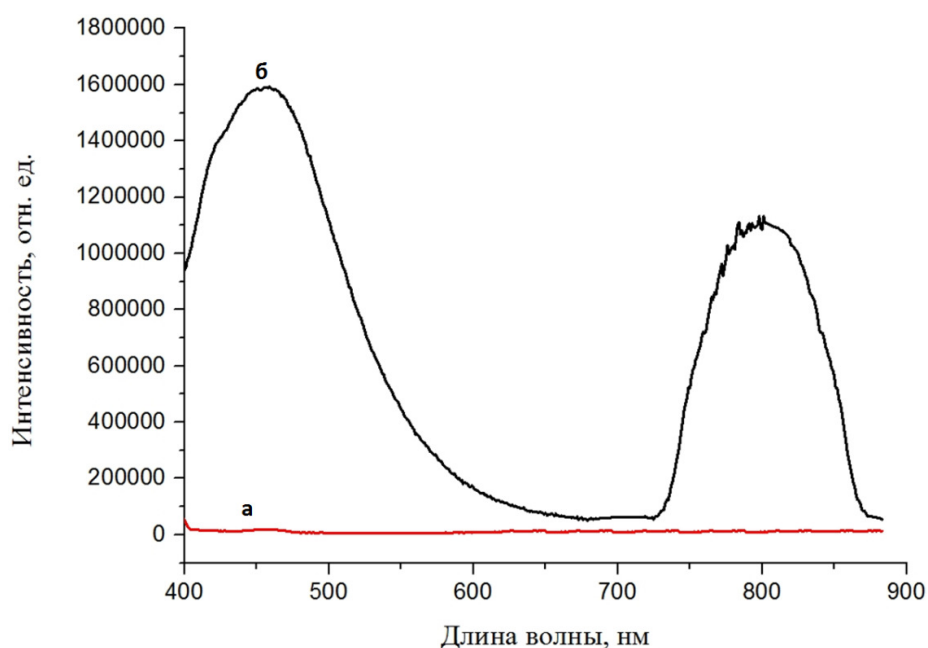


Рис.74. Спектры ФЛ: а – растворитель, б- раствор Bu-нк-Si (образец 34).

Из приведённых спектров (рис. 74б) видно, что в полученном коллоидном растворе наночастиц кремния, стабилизированных бутильными лигандами, проявляется еще одна интенсивная полоса в районе  $\sim 800$  нм. По-видимому, это связано с тем, что, в отличие от случая импульсной ксеноновой лампы, использование мощного лазерного светодиода происходит также к возбуждению ФЛ кислород-дефицитных центров.

### 2.6.5. Фотолюминесценция 2D структур нано кремния.

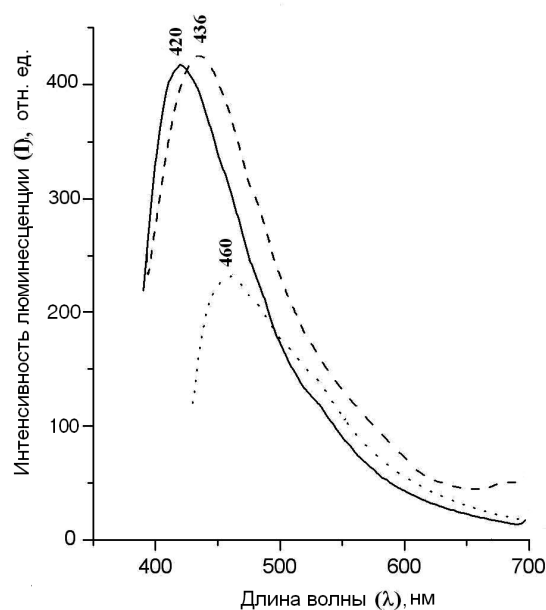


Рис. 75. Спектр ФЛ нанокремния, стабилизированного перфторфенильными лигандами (образец 35-1): —  $\lambda_{\text{возб.}} = 350$  нм, ---  $\lambda_{\text{возб.}} = 375$  нм, ...  $\lambda_{\text{возб.}} = 400$  нм [146].

Нанокремний, остающийся на стеклянной подложке после испарения растворителя, обладает фотолюминесценцией ФЛ (рис. 75) [146]. Она обусловлена кристаллическими 2D структурами нанокремния (образец 35-1). Действительно, аморфные частицы люминесцировать не могут из-за обилия оборванных связей, а перфторфенильные лиганды имеют максимум в ультрафиолетовой части спектра ФЛ. Полоса ФЛ в спектре гексафторбензола, например, простирается от 300 до 470 нм с максимумом при 365 нм. Спектр гексафторбензола бесструктурный и не зависит от длины волны возбуждения в диапазоне 220-270 нм. Поэтому люминесцировать под воздействием использовавшихся длин волн возбуждающего излучения могут только 2D-нанокристаллы кремния.

## **2.7. Исследование нанокристаллов кремния методом цветной катодолюминесценции.**

Как неоднократно отмечалось в литературном обзоре, люминесценция нанокремния в видимом диапазоне спектра представляет большой практический интерес для нанофотоники и оптоэлектроники. Наиболее распространенным методом изучения люминесцентных свойств нанокремния является фотолюминесценция. Другим методом является катодолюминесценция (КЛ), позволяющая существенно увеличить плотность энергии возбуждения и повысить локальность исследований.

### **2.7.1. Предварительные эксперименты и спектральные измерения.**

Методом ЦКЛ и ЦКЛВСП в растровом электронном микроскопе исследовались синтезированные образцы нанокремния. Основной целью исследований являлось изучение спектральных характеристик КЛ и стойкости образцов к облучению электронами различных энергий [215].

Исследование изменения сигнала КЛ нанокремния от дозы электронного облучения производилась следующим образом. На образце формировались участки с различной дозой облучения путем варьирования времени, тока пучка и размера раstra (рис.76). Из-за принципиальной сложности измерения абсолютной величины дозы облучения использовались относительные измерения. Облученный таким образом образец далее исследовался при малых токах пучка в режимах ЦКЛ и ЦКЛВСП. Так как время получения набора ЦКЛ и ЦКЛВСП изображений много меньше времени экспозиции при облучении, а токи пучка при исследовании выбирались минимально возможные, то влияние облучения в процессе исследования на получаемый результат удалось сделать пренебрежимо малым.

Исследуемые образцы нанокремния имели достаточно интенсивную КЛ в видимом диапазоне спектра. На рис.76а приведено РЭМ-изображение порошка нанокремния, полученное в режиме ЦКЛ в реальных цветах.

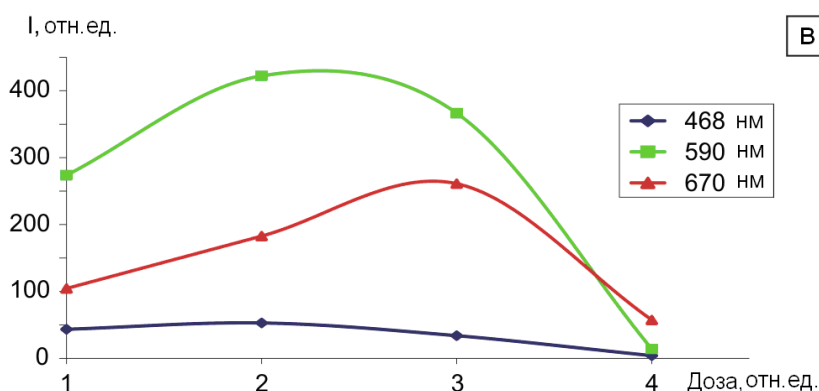
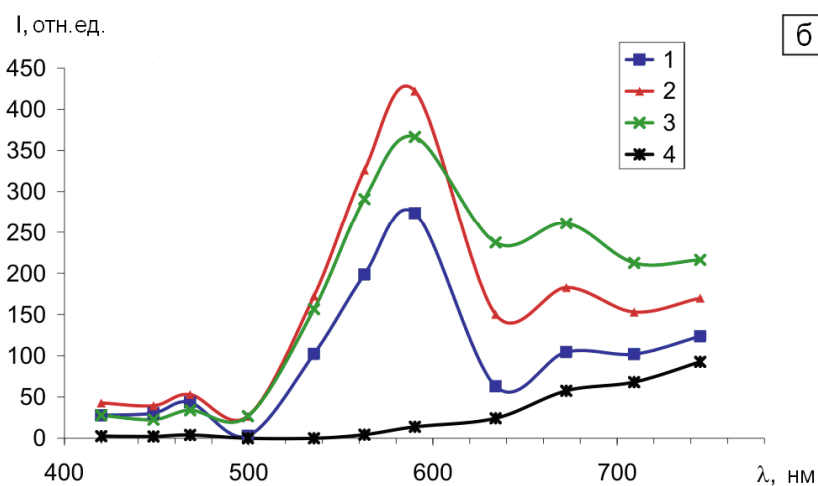
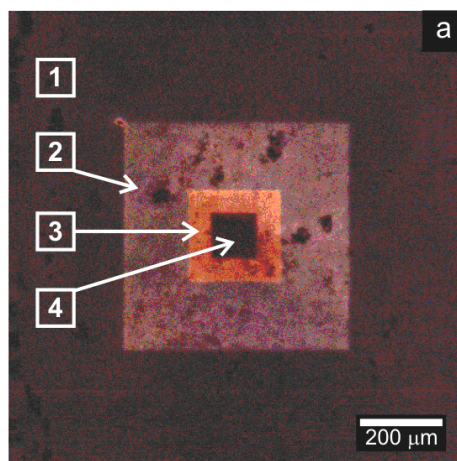


Рис. 76. Зависимость КЛ нк-Si от дозы облучения электронным пучком с энергией 18 кэВ. Нк-Si стабилизированы этилами (образец 7): а – области с разной дозой облучения порошка нк-Si, РЭМ-изображение в режиме цветной КЛ в реальных цветах, б – оценочные спектры КЛ для разных доз облучения, в – изменение интенсивности КЛ в зависимости от дозы облучения.

Различные области образца имеют различную дозу облучения электронами с энергией 18 кэВ. Область 1 имеет минимальную дозу облучения, область 4 – максимальную. Для образца 1 были получены оценочные спектры в режиме ЦКЛВСП (с узкополосными светофильтрами) рис. 76б. Видно, что при начальном облучении

люминесценция заметно усиливается, а при дальнейшем облучении пропадает. На рис. 76в представлена динамика изменения интенсивности линий в спектре КЛ от дозы облучения (в отн. ед.). Одним из возможных объяснений данных зависимостей может быть связано с изменением поверхностных состояний нанокремния, отвечающих за КЛ. Для фотолюминесценции нанокремния аналогичная гипотеза выдвинута в работе [145]. При начальной малой дозе облучения электронами количество активных поверхностных состояний – центров люминесценции – растет из-за очистки поверхности от летучих примесей. Далее, с увеличением дозы облучения выше определенного порога происходит сильное уменьшение интенсивности КЛ. Это может быть обусловлено тем, что при большой дозе облучения электронами, возможно, происходит разрыв связей кремний-лиганд и образование висячих связей, которые и гасят КЛ.

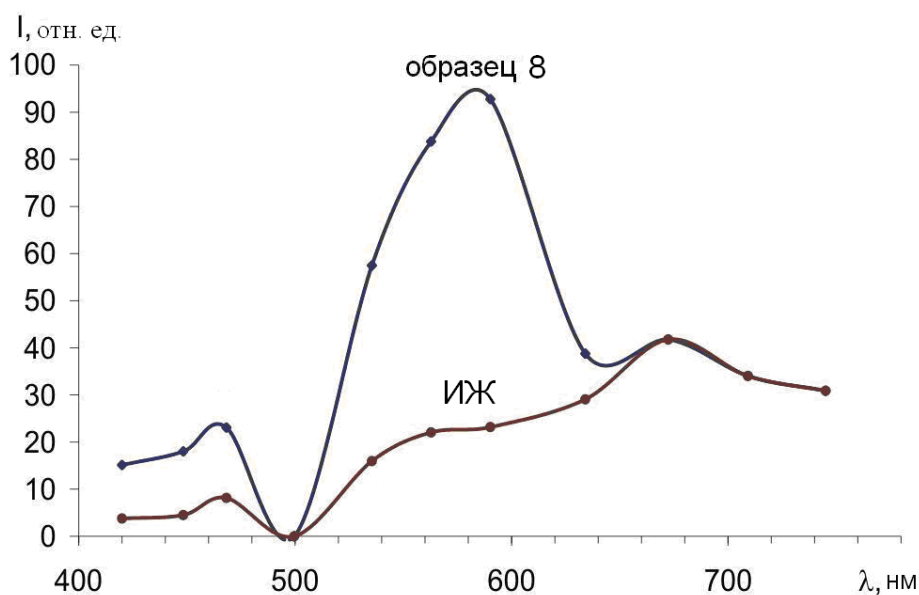


Рис. 77. Оценочные спектры КЛ нк-Si (образец 8) и ионной жидкости - ИЖ..

Для выявления влияния остатков ионной жидкости в исследуемых образцах на спектр КЛ было проведено сопоставление соответствующего спектра образца 8 со спектром КЛ эталонной ионной жидкости. Результат представлен на рис. 77. Линия в районе 670 нм в полученных спектрах связана с остатками ионной жидкости.

В нашей работе [216] методами инфракрасной и катодолуминесцентной спектроскопии исследовалось влияние химии поверхности частиц нанокремния, полученных в диглиме и стабилизированных водородом, на их люминесцентные свойства. Детально методами ЦКЛ и ЦКЛВСП в растровом электронном микроскопе исследовались порошки нанокремния, полученные из образца 9. Основной целью исследований являлось изучение спектральных характеристик КЛ образцов нанокремния при их предварительном прогреве в вакууме  $5 \times 10^{-2}$  мм. рт. столба в температурном диапазоне  $150^{\circ} - 900^{\circ}$  С.

Параллельно регистрировались ИК спектры поглощения тех же самых образцов, прокаленных при соответствующих температурах.

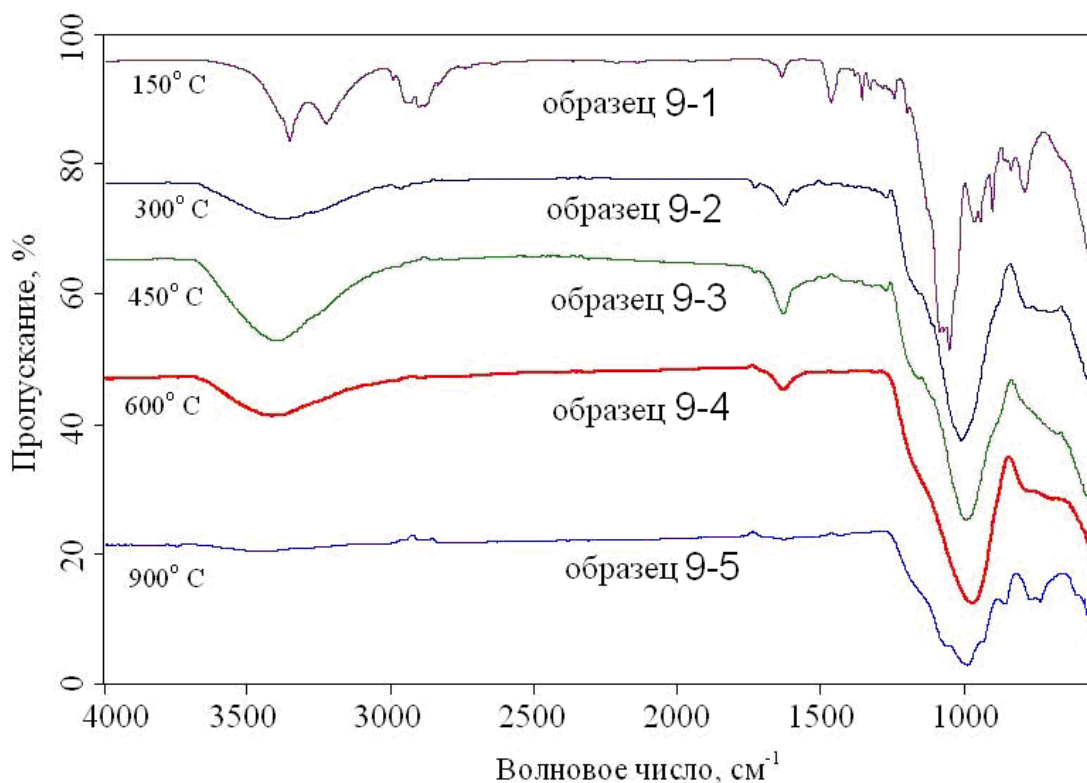


Рис. 78. Зависимость ИК-спектров порошков нанокремния от температуры предварительного прогрева в вакууме. Номера образцов указаны на рисунке.

Судя по ИК-спектрам (рис.1), образец 9-1 содержал остатки растворителя, которые давали структурированную полосу в интервале 2800-3000 см<sup>-1</sup>, обусловленную связями С-Н. Силанольные группы SiO-H обусловили появление двух пиков в области 3400 и 3250 см<sup>-1</sup>, что может свидетельствовать о наличии двух видов ОН-групп: внутренних и внешних [217]. Самый сильный пик около 1100 см<sup>-1</sup> может быть отнесен к валентным колебаниям Si-O. Обращает на себя внимание двойной пик, находящийся около 950 см<sup>-1</sup>, потому что с ростом температуры прокаливания образцов он объединяется с пиком около 1100 см<sup>-1</sup> и суммарный пик постепенно сдвигается в сторону меньших волновых чисел. Образец 9-1 обладал слабой катодоллюминесценцией (КЛ) с тремя максимумами в районе 470, 535 и 630 нм (рис.79). Образец 9-2 в результате прокаливания потерял практически весь растворитель, а силанольные группы остались только одного вида [218], скорее всего внешнего. Это изменение состава образца повлекло резкое увеличение интенсивностей всех трех линий спектра КЛ (рис.79). По-видимому, в образце 9-1 на поверхности нанокристаллов кремния имелись оборванные связи кремния, через которые энергия

экситона терялась по безызлучательному каналу, а удаление растворителя и перестройка гидроксидных групп на поверхности нанокристаллов кремния привели к блокировке оборванных связей, что вызвало рост интенсивности КЛ. Уменьшение интенсивностей КЛ образцов с 9-3 по 9-5 свидетельствует об увеличении числа оборванных связей на поверхности нанокристаллов кремния с ростом температуры прокаливания в вакууме.

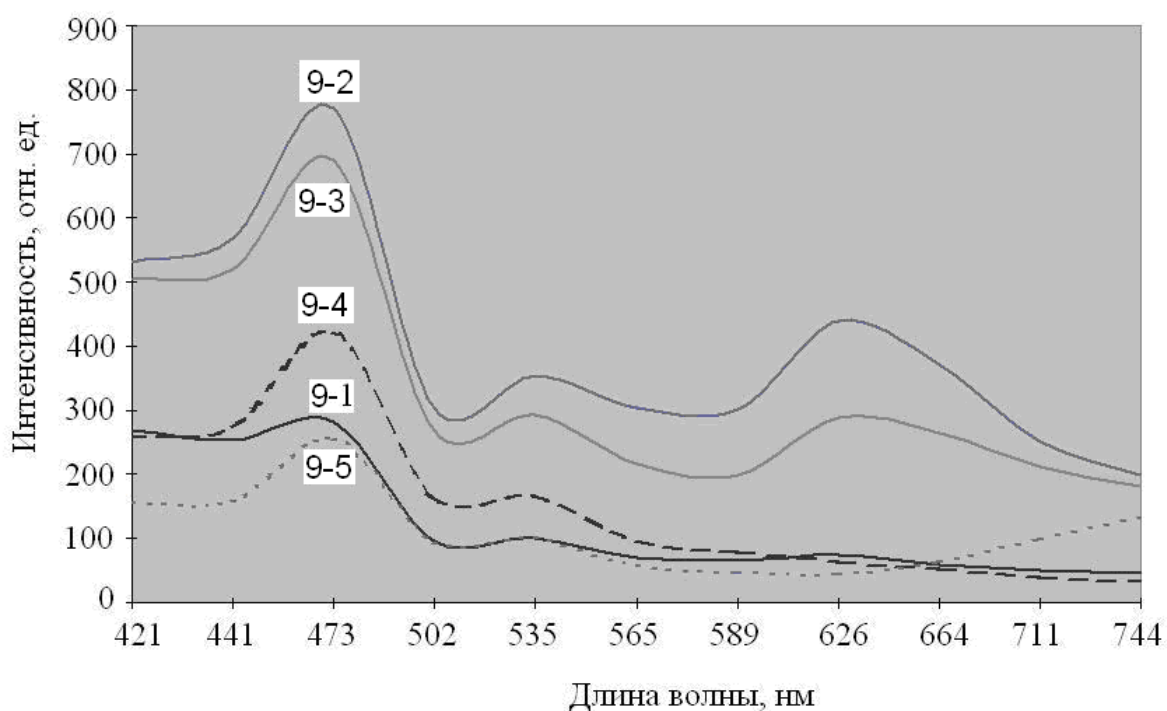


Рис. 79. Спектральные характеристики КЛ при нагреве образцов в диапазоне  $150^{\circ} - 900^{\circ}$  С. Номера образцов указаны на рисунке.

Образец 9-5 (нагретый в вакууме до  $900^{\circ}$  С) демонстрирует рост интенсивности КЛ в длинноволновой области, в отличие от всех других образцов. К сожалению, ограниченный набор светофильтров не позволил исследовать спектр КЛ в более широком интервале, но можно полагать, что при температурах прокаливания образцов выше  $900^{\circ}$  С спектр КЛ станет похожим на спектр КЛ нанокристаллов кремния в матрице  $\text{SiO}_2$  [219].

На рис. 80 приведено ЦКЛ-изображение порошка нанокремния в ионной жидкости. В процессе получения изображения несколько раз был увеличен диаметр пучка (полосы с возрастающей яркостью).



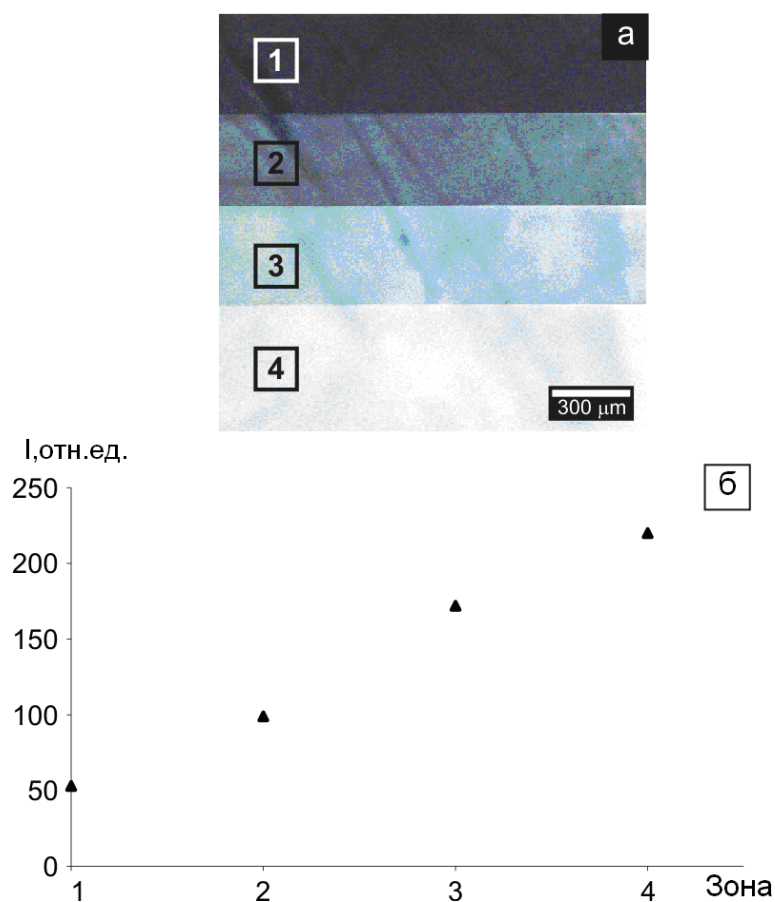


Рис. 80. Зависимость интенсивности КЛ от плотности возбуждения.

а – ЦКЛ-изображение порошка нк-Si (образец 21), стабилизированного  $\text{CH}_3$  и водородом, ускоряющее напряжение 18 кВ. б – зависимость интенсивности КЛ от плотности тока пучка. При синтезе образца 21 отношение мольных долей  $\text{SiBr}_4 : \text{CH}_3\text{SiCl}_3 = 0,5:0,5$ ; первый восстановитель – натрий в диглиме при  $110^\circ\text{C}$  в течение 3 часов, второй –  $\text{LiAlH}_4$  при  $35^\circ\text{C}$  в течение 8 часов.

При увеличении диаметра пучка плотность тока уменьшается при неизменном токе пучка (полной мощности возбуждения). В случае небольшого количества центров люминесценции наблюдается эффект насыщения КЛ и, как следствие, увеличение интенсивности сигнала катодоллюминесценции при расфокусировке электронного зонда. Этот эффект наблюдался в ряде образцов, что связано с малой концентрацией наночастиц.

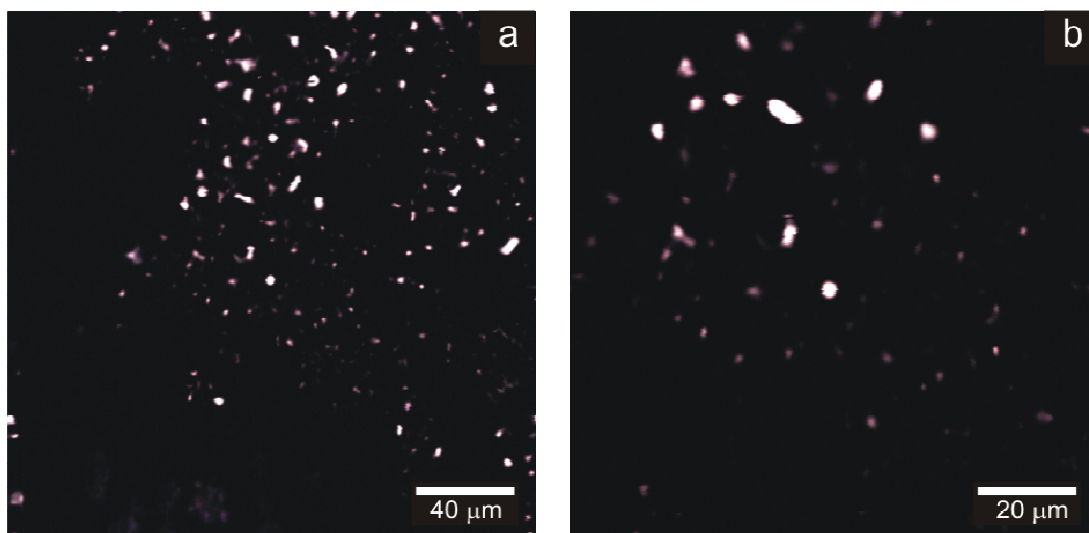


Рис. 81. Катодолуминесценция кластеров ncSi, стабилизированного карбеном и водородом. РЭМ изображения в режиме цветной катодолуминесценции в реальных цветах, ускоряющее напряжение 18 кВ (образец 8).

На рис. 81 приведены ЦКЛ-изображения нк-Si, полученные с большим увеличением. Видны люминесцирующие кластеры наночастиц. Частицы сильно отличаются по интенсивности КЛ, что, вероятно, связано с различием в их размерах и глубине залегания в образце.

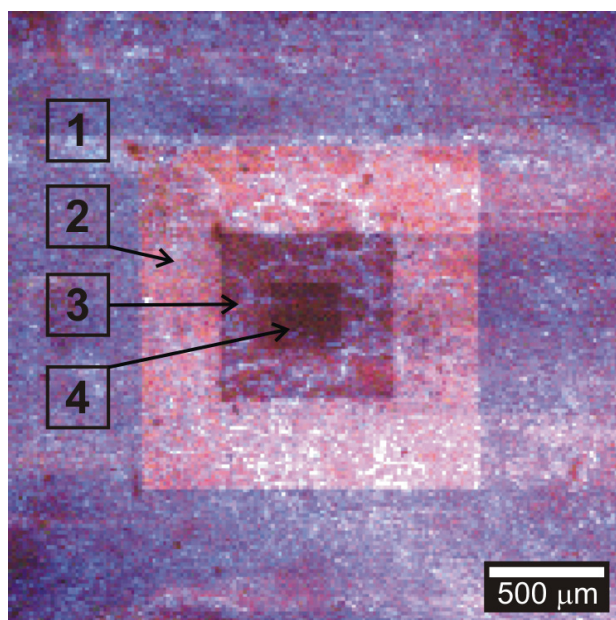


Рис. 82. Катодолуминесценция нк-Si, стабилизированного перфторфенилом (образец 35-1). РЭМ изображение в режиме цветной катодолуминесценции в реальных цветах, ускоряющее напряжение 9 кВ. 1-4 – области с различной дозой облучения электронным пучком с энергией 9 кэВ (1-минимальная, 4 – максимальная).

На рис. 82 показана катодолюминесценция нанокремния, стабилизированного перфторфенилом. На данном образце наблюдалось изменение интенсивности КЛ от дозы облучения. В спектре КЛ присутствует достаточно сильная синяя полоса, что, вероятно, связано с наличием частиц нк-Si, сильно различающихся по своей структуре. Наличие таких частиц было обнаружено нами в просвечивающем электронном микроскопе [146-148].

### 2.7.2. Эффект стабильности нанокремния, покрытого карбеном, при действии пучка электронов с энергией 9 кэВ.

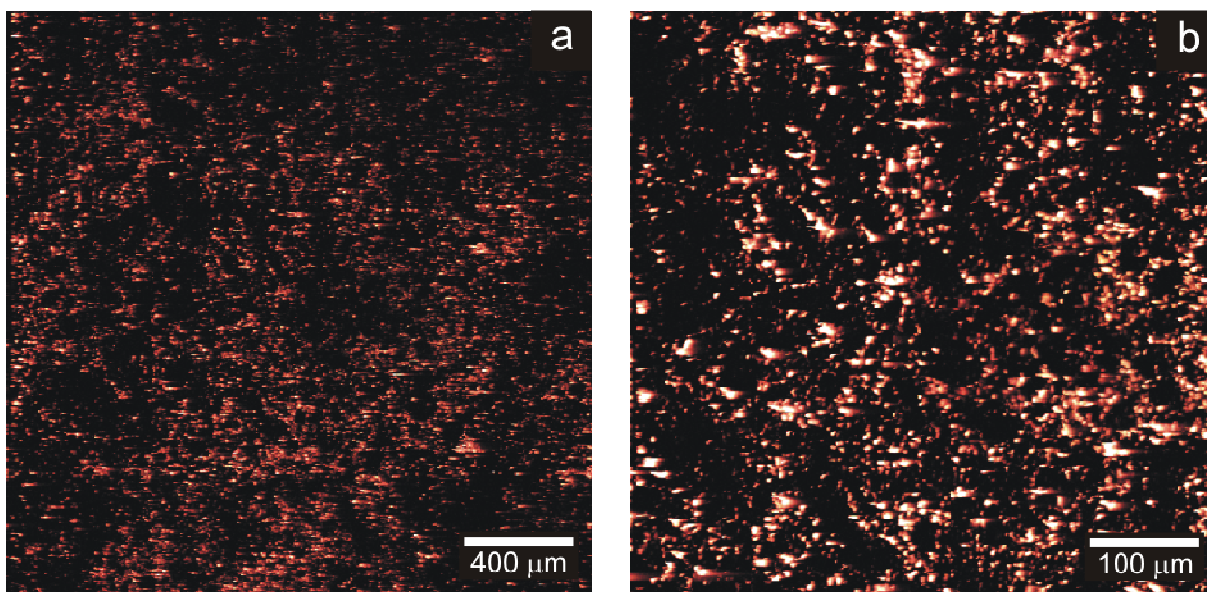


Рис. 83. Катодолюминесценция нк-Si, стабилизированного карбеном (образец 35). РЭМ изображения в режиме цветной катодолюминесценции в реальных цветах, ускоряющее напряжение 9 кВ.

На рис. 83 приведены ЦКЛ-изображения нанокремния, стабилизированного карбеном. Ранее было отмечено, что при возрастающем увеличении дозы облучения КЛ первоначально заметно возрастает, а затем при дальнейшем облучении исчезает. Такая картина характерна для большинства нк-Si, стабилизированными различными органическими радикалами. Мы наблюдали единственное исключение из этого правила. На образцах нк-Si, стабилизированным азотгетероциклическими карбенами, не выявлено эффекта изменения интенсивности КЛ при облучении электронами различных энергий. Также КЛ не изменилась после неоднократного облучения и хранения образца на открытом воздухе в течение нескольких месяцев. Эксперимент показал необычайную стабильность данных объектов. Возможное объяснение подобной стабильности заключается в формировании на поверхности наночастиц кремния слоя карбида кремния,

который защищает ядро нанокремния от негативного влияния различных факторов, снижающих КЛ. Карбид кремния может образоваться под действием электронного пучка путем разрыва связей C-N в карбене при сохранении Si-C связи.

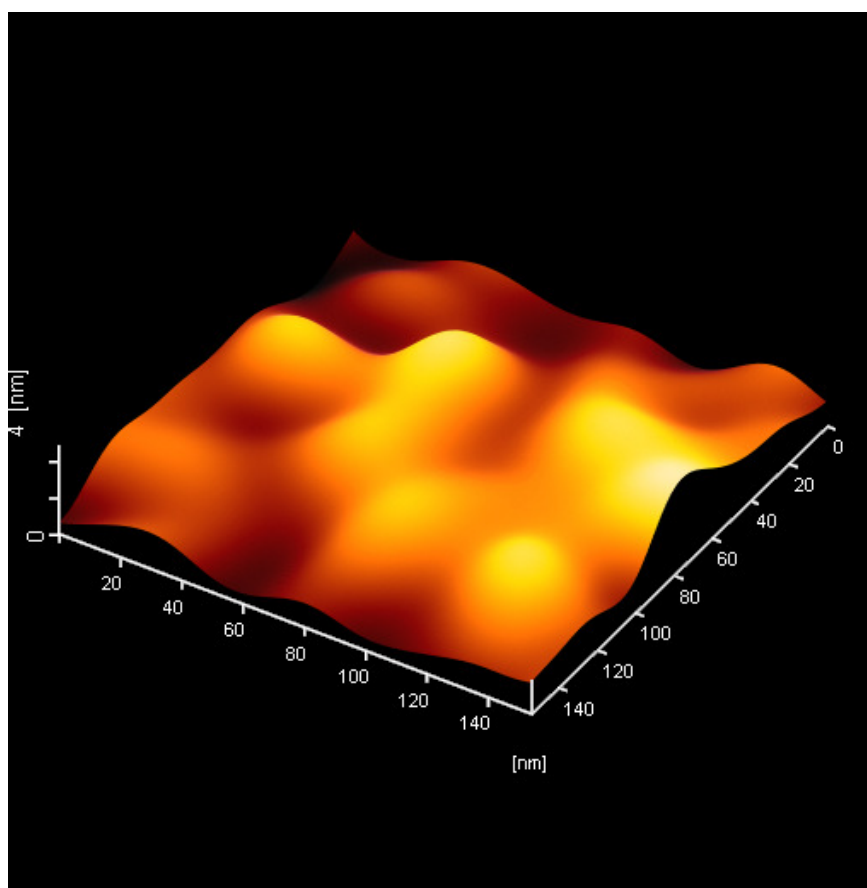
## 2.8. Атомно-силовая микроскопия (AFM) квантовых структур нанокремния.

### 2.8.1. Подбор дисперсионной среды.

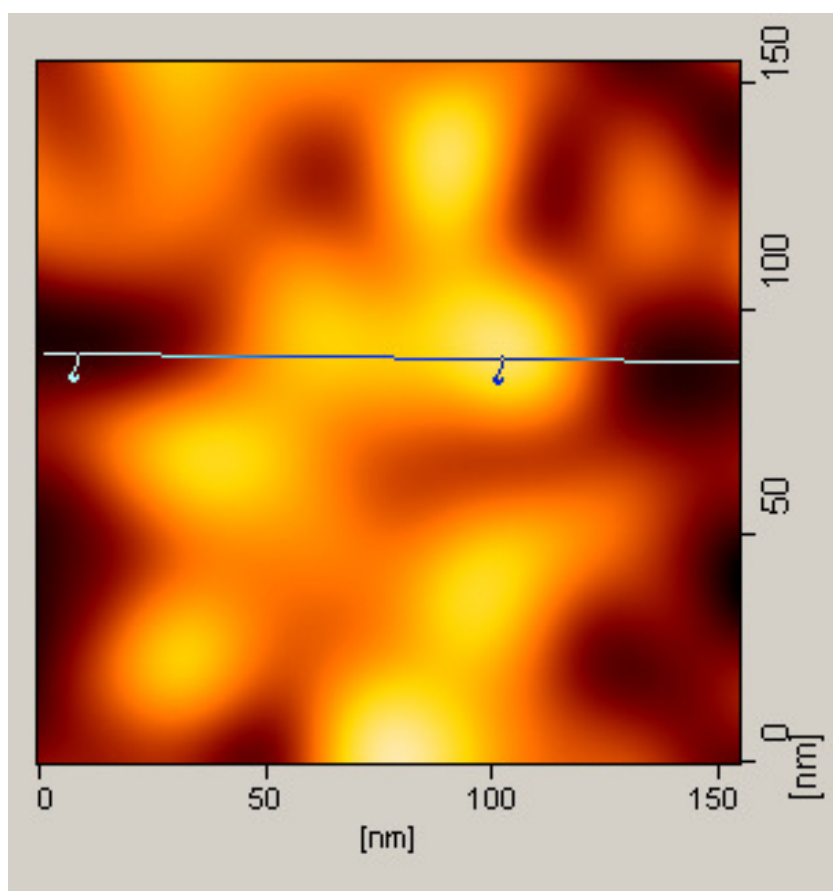
Дисперсию нк-Si осаждали на подложку из монокристаллического кремния тонким слоем и высушивали, при этом в большинстве растворителей наблюдалось образование агломератов, что не позволяло выполнить профилометрический анализ. Попытка использовать для разбавления дисперсии нк-Si (образец 35-1) диглим, глим, бензол, толуол, гексан не привела к успеху. Агломерации нанокристаллов удалось избежать при использовании в качестве дисперсионной среды бромпентафторбензола и диспергирования в нем кремниевых ламелей малой площади.

### 2.8.2. Оценка толщины плоских кристаллов нанокремния.

а)



б)



в)

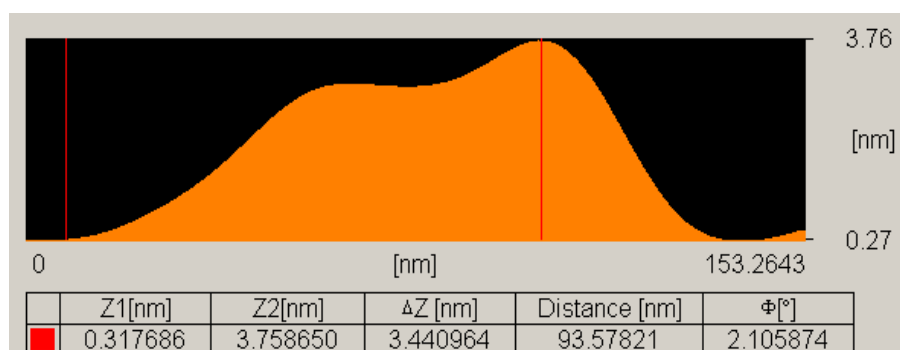


Рис.84. Анализ ламелей нк-Si методом атомно-силовой микроскопии (образец 35-1):

а) Данные нанопрофилометрии по морфологии поверхности нк-Si; б) Линия поперечного сечения ламелей нк-Si; в) измерение профиля ламелей нк-Si вдоль линии поперечного сечения.

Результаты атомно-силовой микроскопии свидетельствуют, что толщина исследованных ламелей нк-Si находится в диапазоне 3,27 – 3,44 нм, а средний размер плоских нанокристаллов кремния на данном образце составляет 30 нм. Заметим, что на многих ПЭМ изображениях средний размер плоских нанокристаллов кремния может быть существенно больше, достигая величины 50 – 70 нм.



## 2.9. Геометрия и электронная структура модельных 2D структур нанокремния согласно DFT расчётам.

В этом разделе детально исследован механизм стабилизации силиценовых листов при функционализации FPh лигандами. С этой целью изучены структурные, электронные и магнитные свойства монослоя Si, стабилизированного FPh или Ph лигандами, также как и слои силицена, допированные атомами переходных металлов.

### 2.9.1. Метод вычисления и DFT результаты.

Ab initio вычисления для FPh-нк-Si были выполнены с использованием APW+lo приближения в программе WIEN2k [220]. Обмен-корреляционные эффекты были учтены в рамках GGA аппроксимации [221]. DFT вычисления были выполнены для суперячейки FPh-нк-Si, содержащей 78 атомов, т.е.  $6\text{Si}+6\text{H}+36\text{C}+30\text{F}$  внутри кубической ячейки с ребром около  $20 \text{ \AA}$  (Рис. 85).

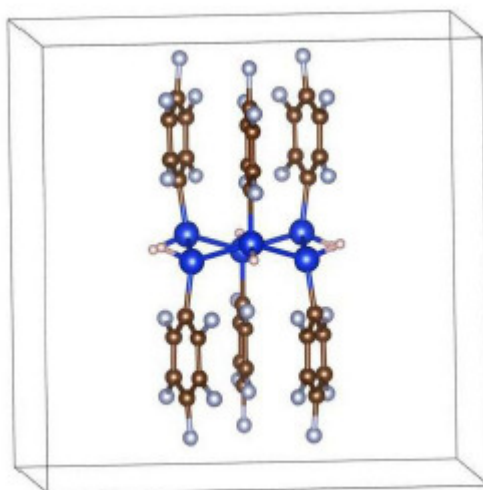


Рис. 85. Структура релаксационных изогнутых лигандов FPh для монослоя FPh-Si, голубые шары – атомы Si монослоя кремния, коричневые – атомы C, серые – атомы F и розовые – атомы H [222]. Вид вдоль оси b в изометрии.

Сходимые результаты были получены при энергии отсечения для интерстициального расширения плоской волны  $354 \text{ эВ}$ . Релаксации всех атомных положений были включены в расчеты до тех пор пока Hellmann-Feynman силы в каждой точке были меньше, чем  $2 \text{ мэВ/\AA}$ . Как видно из вычисленной зонной структуры и плотности состояний (DOS) (Рис. 86), система является прямозонной с шириной запрещенной зоны  $3,21 \text{ эВ}$ , что демонстрирует значительное влияние FPh функционализации на электронную структуру монослоя FPh-Si (для сравнения:  $E_g \sim 2 \text{ эВ}$  для фенил- и гексил-модифицированных кремниевых наноллистов [223, 224]).

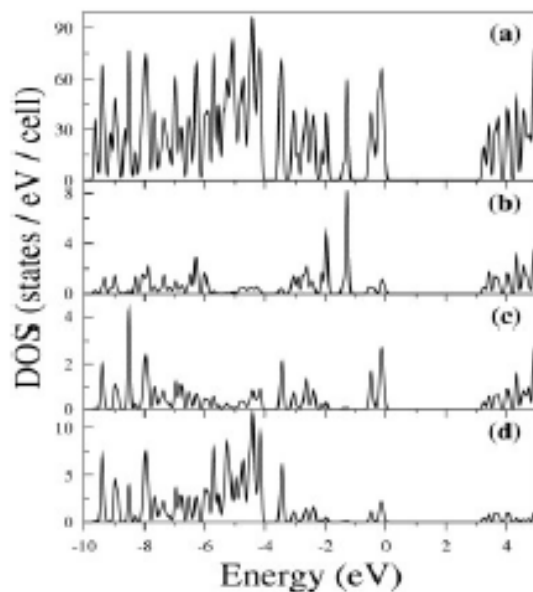


Рис.86. (a) Общая электронная плотность состояний FPh-Si, (b), (c) и (d) сумма орбитально- разложенных DOS для Si, C и F, соответственно. Нулевая энергия приписана наивысшему занятому уровню [222].

DFT расчёт также показывает, что FPh лиганды слегка повернуты и изогнуты к деформированному (“покоробленному”) нанослою кремния (рис.87-89).

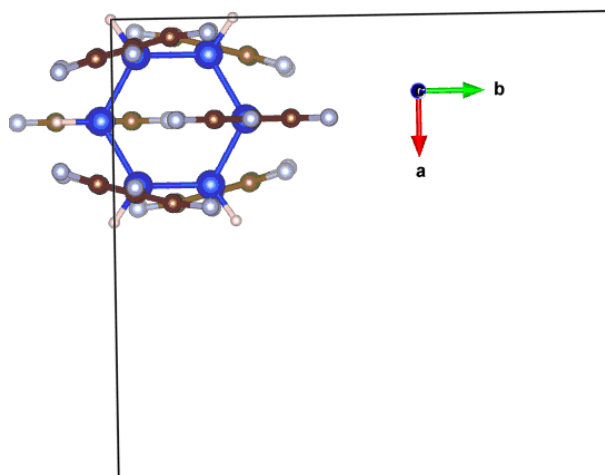


Рис. 87. Структура релаксационных изогнутых лигандов FPh для монослоя FPh –Si, голубые шары – атомы Si монослоя кремния, коричневые – атомы C, серые – атомы F и розовые – атомы H; вид вдоль оси c.

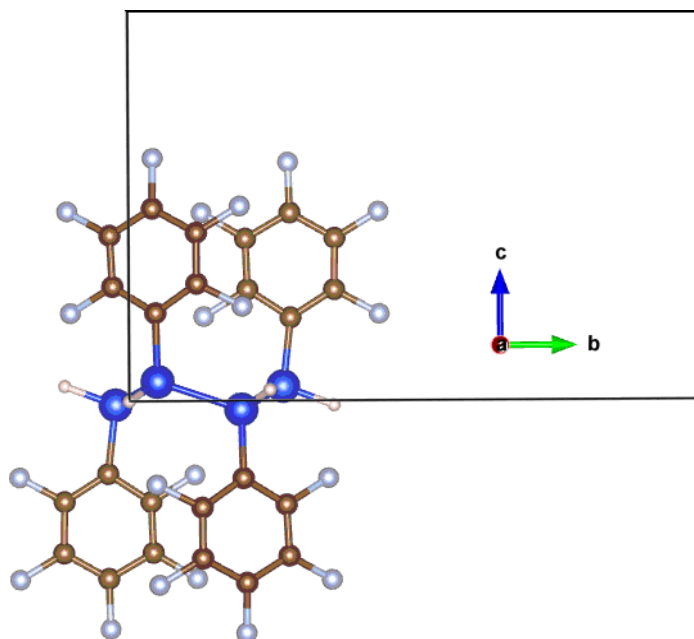


Рис. 88. Структура лигандов FPh для монослоя FPh-Si, голубые шары – атомы Si монослоя кремния, коричневые – атомы C, серые – атомы F и розовые – атомы H; вид вдоль оси a.

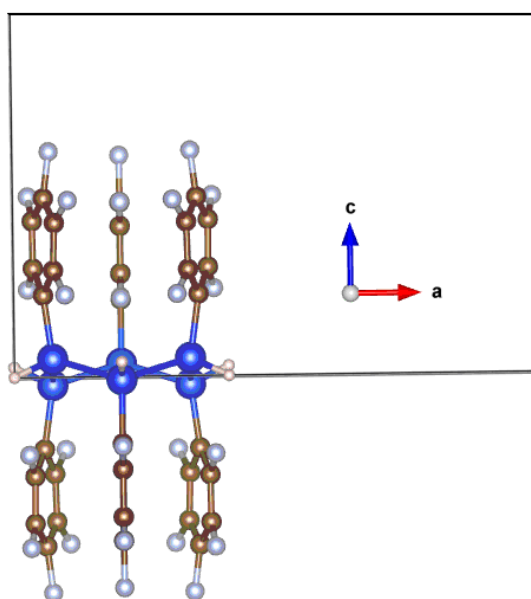


Рис. 89. Структура лигандов FPh для монослоя FPh-Si, голубые шары – атомы Si монослоя кремния, коричневые – атомы C, серые – атомы F и розовые – атомы H; вид вдоль оси b.



Аналогичные DFT вычисления были выполнены для суперячейки Ph-нк-Si, также содержащей 78 атомов, т.е.  $6\text{Si}+36\text{H}+36\text{C}$ . В отличие от FPh лигандов фенильные лиганды не изогнуты (рис.91) и не повернуты к деформированному монослою кремния.

Выполненное моделирование указывает на заметное межлигандное взаимодействие в случае FPh, которое обусловлено специфическим распределением электронной плотности в этих лигандах.

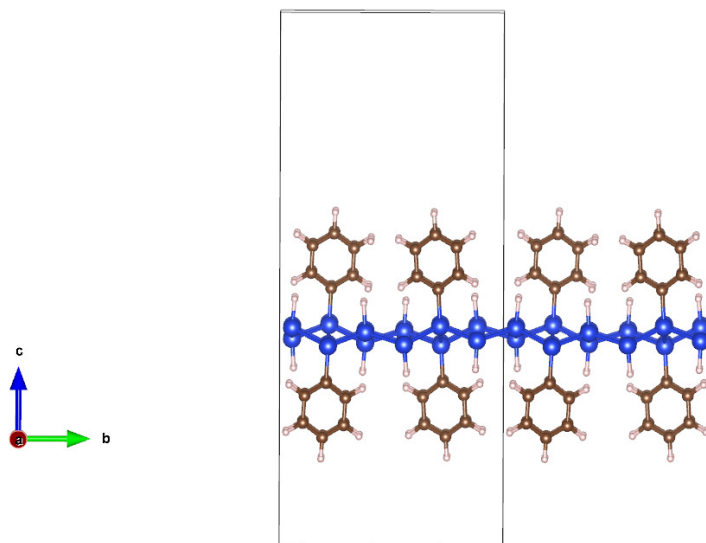


Рис. 90. Структура лигандов Ph для монослоя Ph-Si, голубые шары – атомы Si монослоя кремния, коричневые – атомы С и розовые – атомы Н; вид вдоль оси a.

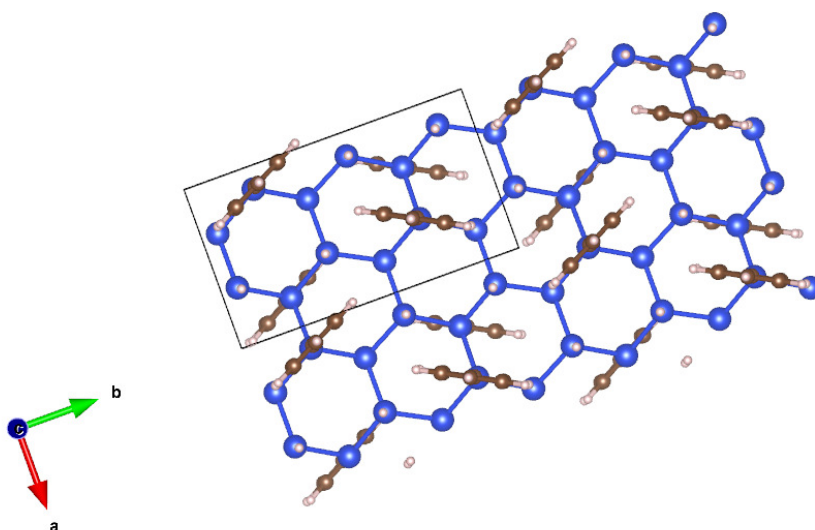


Рис. 91. Структура лигандов Ph для монослоя Ph-Si, голубые шары – атомы Si монослоя кремния, коричневые – атомы С и розовые – атомы Н; вид вдоль оси c.

Мы также проверили влияние допирования Mn модельной 2D наноструктуры кремния, стабилизированной FPh, причем Mn был помещен в центр деформированного гексагонального кольца атомов Si (FPh-Si:Mn). Допирование Mn сжимает естественную ширину запрещенной зоны (FPh-Si) до величины 0.96 эВ благодаря появлению 3d-состояний Mn внутри изначальной запрещенной зоны (Рис. 92).

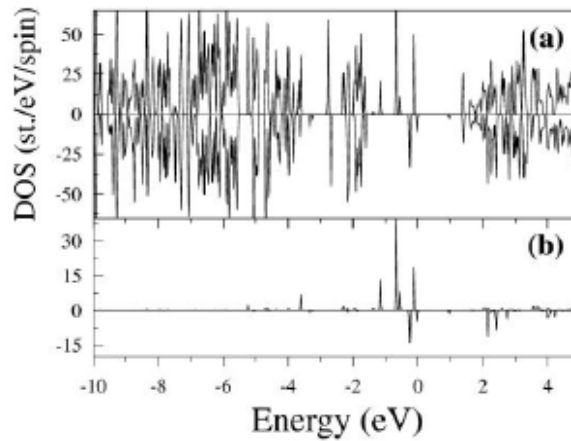


Рис. 92. (a) Общая электронная плотность состояний (DOS) в FPh-Si:Mn, Si-PFPh:Mn, (b) 3d состояния орбитально-разложенных DOS для Mn [222].

Общая разница энергии между состоянием ферромагнетика (ФМ) и не магнитным состоянием (НМ) обнаруживает очень большой энергетический прирост ФМ над НМ

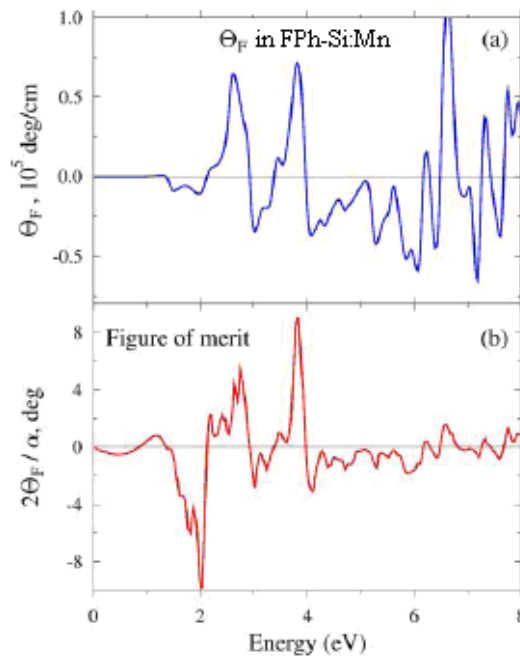


Рис. 93. (a) Вычисленное вращение Фарадея  $\Theta_F(\omega)$  для FPh-Si:Mn и (b) график, соответствующий figure of merit  $F(\omega)$  [222].

(~0.76 эВ/ячейку). Магнитное состояние характеризуется  $3 \mu\text{B}/\text{Mn}$  (5 спинов вверх для состояний Mn и 2 спина вниз). Предварительные вычисления для FPh-Si, допированными атомами других элементов, например, Cr, Fe, Co и Ni, привели к следующим магнитным моментам:  $4 \mu\text{B}/\text{Cr}$ ,  $2 \mu\text{B}/\text{Fe}$ ,  $1 \mu\text{B}/\text{Co}$  and  $0 \mu\text{B}/\text{Ni}$ , соответственно.

Магнито-оптический (МО) эффект Фарадея был вычислен в рамках релятивистского WIEN2k приближения [220]. Используя в вычислениях элементы диэлектрического тензора, мы определили удельное вращения Фарадея,  $\Theta_F$  (Рис. 93 (a)), оптическое поглощение  $\alpha$  и величину МО “figure of merit”  $F = 2\Theta_F/\alpha$  (Рис. 93 (b)). Мы вычислили  $F$  как функцию энергии межзонных переходов в FPh-Si:Mn и показали, что  $F$  достигает максимальных значений в  $10^\circ$  в видимой части спектра в районе 2-4 эВ (для сравнения  $F_{\text{max}} \sim 3^\circ$  для железа при  $\hbar\omega \sim 1.3$  эВ).

На основании вышеизложенного можно считать 2D-силициновые системы, стабилизированные перфторфенильными лигандами и допированные атомами переходного металла, возможным кандидатом для материалов при создании в наномасштабе будущих приборов спинтроники с заданными электронными и магнитными свойствами.

## **2.10. Исследование токсичности препаратов нанокремния на примере фильтрующих двустворчатых моллюсков.**

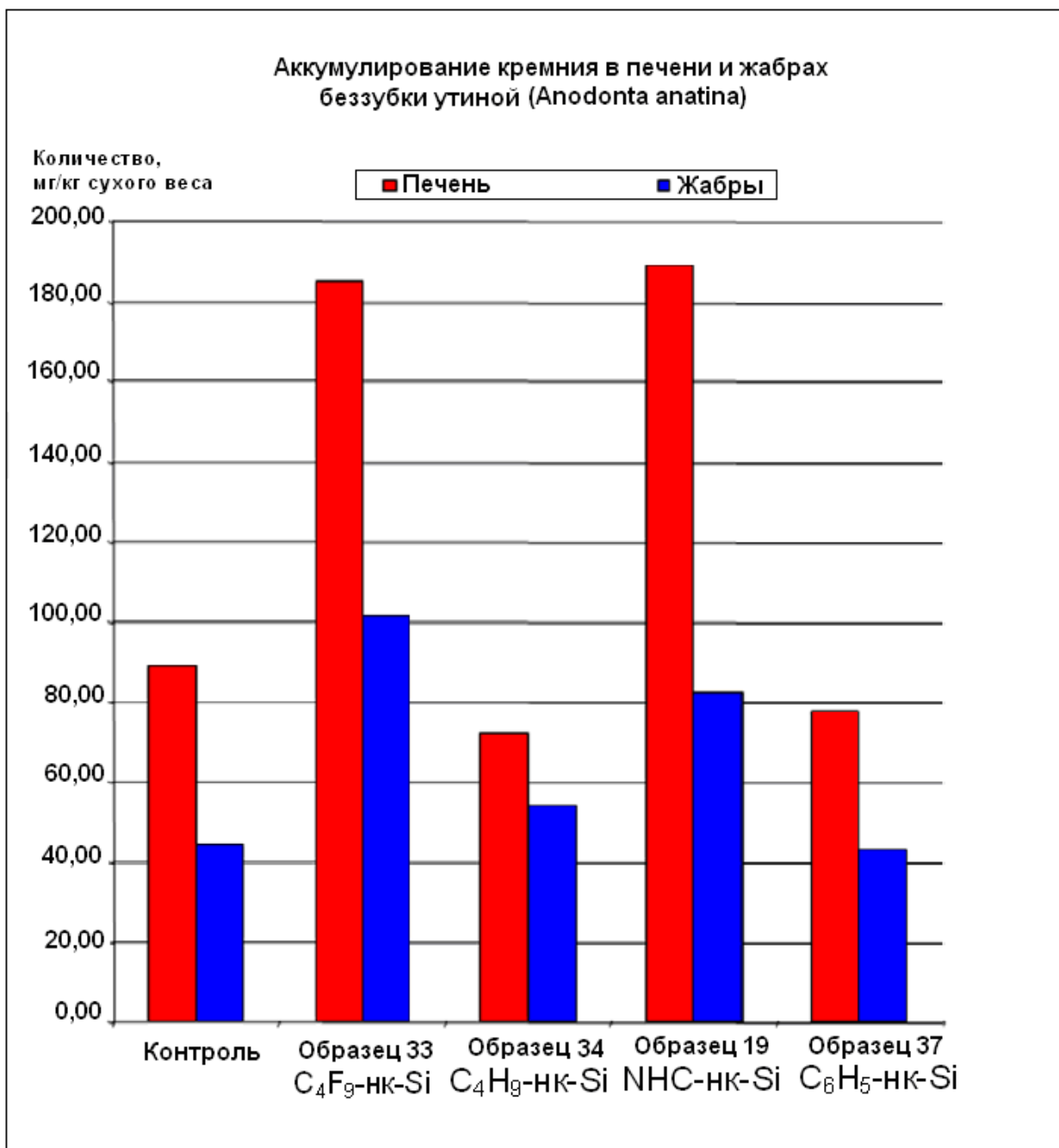
Обычно токсичность различных препаратов в медицине определяют с использованием показателя LC 50 в течение 24 или 48 часов. Этот показатель особенно эффективен при высоких, летальных концентрациях наноматериалов. На практике в речных экосистемах приходится иметь дело с невысокими концентрациями веществ. Начальный момент времени, когда начинается действие наночастиц, нужно определять по физиологическим показателям организма. Для этой цели в первую очередь подходит изучение сердечно-сосудистой системы организмов, которая первой реагирует на неблагоприятные воздействия окружающей среды.

В работе [225] была изучена токсичность наших препаратов нанокремния с различной органической шубой (образцы 19, 33, 34, 37). В качестве объекта исследования был выбран двустворчатый моллюск – беззубка утиная (*Anodonta anatina*), поскольку он имеет устойчивую форму кардиосигнала при значительной аплитуде. Длительность кардиоритма регистрировалась при помощи специального кардиографа. Датчиками служили инфракрасные оптопары CNY70. Время кардиоритма в норме у моллюсков лежит в интервале от 5 до 7 секунд. Каждые 10 минут автоматически строилась гистограмма межимпульсных интервалов, по которой судили о кинетике воздействия

нанопрепаратов на организм моллюска. Концентрация кремния составляла примерно 15 мг/л. 6 групп моллюсков по 10 особей в каждой составляли серию эксперимента. Первая группа - контрольная, вторая группа - с раствором моноглима, последующие – с образцами 19, 33, 34, 37.

Самым токсичным оказался препарат, содержащий образец 33. Он характеризуется высокой скоростью биоаккумуляции. Гибель 50% особей наступила через 25 часов.

Таблица 9. Содержание нанокремния в печени и жабрах беззубки утиной.



Препарат, содержащий образец 19, чуть менее токсичен по сравнению с предыдущим. В течение 3 суток наблюдается устойчивый ритм сердца моллюсков (своеобразный индукционный период), затем резко меняется форма и амплитуда сигнала. Организм пытается активировать защитные механизмы, закрывая раковину и уменьшая частоту сердцебиений. Тем не менее, через 118 часов наблюдается гибель 50 % особей. Препараты, содержащие образцы 34 и 37 практически нетоксичны или слаботоксичны в течение 8 суток воздействия на моллюски. Форма, амплитуда и частота кардиоимпульсов остается стабильной в течение всего этого времени. Все особи живы.

Отмеченные особенности нанотоксичности препаратов кремния коррелируют с аккумулярованием кремния в печени и жабрах во время эксперимента (Таблица 9). Следует подчеркнуть, что частицы нанокремния значительно накапливаются в печени особей и в несколько меньшей степени в жабрах.

В принципе токсичность нанокремния может быть обусловлена: 1) непосредственно наночастицами кремния, 2) органической шубой наночастиц, 3) растворителем или комбинацией перечисленных факторов. Полученные результаты показывают, что токсичность изученных препаратов, содержащих наночастицы кремния, наиболее вероятно связана с влиянием лигандов (особенно перфторированных лигандов и ННС).

### **Глава 3. Обсуждение результатов.**

Существенным **практическим результатом** выполненной диссертационной работы явилась разработка двух новых способов получения нанокремния с размером частиц в интервале 1-12 нм.

Во-первых, вследствие изучения реакции восстановления тетрагалогенидов кремния щелочными металлами в присутствии ионной жидкости разработан и запатентован **способ получения стабилизированных кластеров кремния (квантовых точек) [226]** с узким распределением частиц по размерам в указанном выше интервале и обеспечением возможности получения частиц заданного размера.

Поставленная задача решается описываемым способом получения стабилизированных кластеров кремния, который включает восстановление тетрагалогенида кремния щелочным металлом в присутствии ионной жидкости на основе дизамещенного имидазолия, и отделение образовавшейся дисперсии кремниевых наночастиц, при этом в качестве дизамещенного имидазолия используют соединение общей формулы:  $(R_1-NC_3H_3N-R_2)^+$ , где  $R_1$  выбран из алкилов  $C_1-C_6$ , а  $R_2$  выбран из алкилов  $C_1-C_6$ , или фенила. Предпочтительно восстановление осуществляют при перемешивании в среде

предварительно высушенного органического растворителя, ксилола или диглима, в атмосфере инертного газа. В качестве тетрагалогенида кремния в способе используют хлорид, бромид или иодид.

В качестве щелочного металла предпочтительно используют натрий, который подают на взаимодействие с избытком, равным 10 мол.%, в виде капель его расплава или в виде дисперсии в органическом растворителе. Восстановление преимущественно осуществляют при 110 °С в течение 1-2 часов. Восстановление также можно осуществлять при комнатной температуре в течение 24 часов. Детали синтеза приведены в [226].

Конкретные условия осуществления способа, исходные реагенты и размер полученных кристаллов приведены в таблице 10.

Таблица 10. Зависимость размера частиц от условий синтеза.

Номер примера	Тетрагалогенид	Ионная жидкость		Металл-восстановитель	t°С; τ, час	Интервал размеров частиц НК, нм; максимум кривой распределения, нм
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>			
1	SiCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Na	110; 2	1-80; 3,5
2	SiCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Na	110; 1	1-20; 2,0
3	SiCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Na	20; 24	1-12; 1,8
4	SiBr <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Na	110; 2	1-50; 2,8
5	SiBr <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Na	20; 24	1-12; 1,4
6	SiBr <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K	20; 24	1-10; 1,0
7	SiBr <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	K	110; 2	1-10; 1,0
8	SiI <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Na	110; 2	1-50; 2,8
9	SiI <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Na	20; 24	1-10; 1,4

Как видно из представленной таблицы, в зависимости от наличия конкретных радикалов R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> в дизамещенном имидазолии (И-2-И) способ обеспечивает возможность получения конечного продукта (НК) с заданным размером частиц. В качестве восстановителя может быть использован любой щелочной металл. При превышении количества атомов углерода относительно заявленного в соответствующем радикале создаются стерические затруднения для роста кластеров, поэтому размер получаемых кристаллов не превышает 1 нм, что неэффективно для промышленного использования. Установлено что, чем крупнее заместители R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (в заявленном пределе) у атомов азота дизамещенного имидазолия, тем более мелкие частицы стабилизированного кремния могут быть получены, снижение размеров R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> у атомов азота приводит к укрупнению нанокластеров кремния. Таким образом, подбирая соответствующие заместители, можно получить вполне определенную заданную фракцию нанокремния. Полученные продукты (НК) исследованы методами ПЭМ, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и фотолюминесцентной

спектроскопии [226]. Идентификация НК осуществлена на основе дифракции электронов. Порошкограмма содержит рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям кристаллического кремния:  $d$ , Å=3,14; 1,92; 1,60; 1,38. На диффузных кольцах отчетливо выделяются отдельные яркие пятна, образованные отражениями от крупных кристаллов. Сравнительные исследования продуктов, полученных в результате восстановления щелочными металлами тетрагалогенидов кремния в присутствии в качестве ионной жидкости 1-децил-3-метил - И-2-И, показало, что кластеры кремния при этом не образуются, а в результате реакции получен раствор кремнийорганических соединений. Детальное изучение было проведено также в части использования других известных металлов-восстановителей, например, магния и цинка. Установлено, что магний в заявленных условиях не приводит к получению НК, а цинк приводит к получению крупных кристаллов НК. Особенности синтеза и люминесцентные свойства данных квантовых точек нанокремния были также представлены на многочисленных научных конференциях [227-230].

Во-вторых, запатентован **способ получения нанокристаллического кремния** [231], который включает взаимодействие соединения кремния тетраэтилортосиликата (ТЭОС) с восстановителем - боргидридом натрия в присутствии ионной жидкости, содержащей катион диалкилимидозолия, в среде органического растворителя и отделение образовавшихся наночастиц кремния. В качестве ионной жидкости может быть использован 1,3-диметилимидазолий йодид, в качестве органического растворителя - диглим. Взаимодействие проводят в атмосфере инертного газа. Изобретение обеспечивает получение нанокристаллического кремния в отсутствие галогенидов кремния и металлического натрия в условиях гомогенного протекания реакции. Способ технологичен и хорошо воспроизводим. Существенной особенностью способа является то, что это хорошо воспроизводимый синтез нанокремния из безгалогидного кремнийсодержащего сырья. Используемый ТЭОС является довольно инертным химическим соединением, он лишь гидролизует в условиях кислотного катализа, и, как мы экспериментально установили, ТЭОС не реагирует с  $\text{NaNH}_4$ . С другой стороны,  $\text{NaNH}_4$  не восстанавливает ионы имидазолия до N-гетероциклического карбена, но обеспечивает восстановление смеси растворов ТЭОС и диалкилимидазолий йодида, что приводит к стабильному протеканию реакции с получением нанокристаллического кремния. Дополнительным преимуществом способа является то, что используемое сырье ТЭОС является достаточно дешевым прекурсором, так как данное соединения является побочным продуктом при получении силана безгалогидным способом.

В качестве органического растворителя предпочтительно использование диглима из-за хорошей растворимости в нем боргидрида натрия. Взаимодействие смеси ТЭОСа и ионной жидкости, содержащей катион диалкилимидазолия, в частности в виде 1,3-диметилимидазолий йодида (mmimI), с  $\text{NaBH}_4$  в отсутствие обособленных реакций ТЭОСа или mmimI с  $\text{NaBH}_4$  обусловлено кислотно-основными и окислительно-восстановительными взаимодействиями. Алкоголят-ион является сильным основанием, сопоставимым по силе с карбеном, и в присутствии  $\text{NaBH}_4$  реализуется образование карбена с одновременным образованием спирта, причем карбен образует связи C-Si с поверхностными атомами наночастиц кремния, формирующихся под действием восстановителя -  $\text{NaBH}_4$ . Побочным продуктом реакции является NaI. Согласно данным ПЭМ, частицы расположены дискретно, имеют размер кристаллов 4-7 нм и не демонстрируют тенденции к агрегации. Межплоскостное расстояние (около 1,919 Å) свидетельствует о принадлежности полученных наночастиц к кремнию. Другие детали способа приведены в [231].

Наиболее значимым **фундаментальным научным результатом** работы является синтез плоских нанокристаллов кремния, функционализированных перфторфенилом. Впервые в результате прямого химического синтеза в “мокром” варианте получены коллоидные 2D наноструктуры кремния (квантовые колодцы) с размером до 70 нм при средней толщине 3,3 нм (согласно данным АФМ). Подобные ламеллярные нанокристаллы, по-видимому, образуются на стадии замены бромидных лигандов на поверхностях мелких наночастиц кремния перфторфенильными лигандами и являются продуктом агрегации мелких наночастиц кремния в пластины. По нашему мнению, образование пластин обусловлено специфическими взаимодействиями лигандов, вследствие которых перфторфенильные лиганды объединяются между собой в слои вследствие самосборки, а в силу такой организации мелкие наночастицы кремния вынуждены агрегироваться в кристаллические слои, обрамленные перфторфенильными лигандами с двух сторон. Таким образом, между мелкими и крупными наночастицами кремния существует взаимосвязь: плоские пластины являются продуктом агрегации мелких наночастиц.

В литературе многократно показано, что атомы углерода перфторфенильных групп несут значительный положительный заряд из-за притяжения их электронов атомами фтора, благодаря чему атомы фтора приобретают отрицательный заряд, а перфторфенильные группы притягиваются друг к другу в силу взаимодействия зарядов на атомах углерода и фтора соседних колец [232]. В кристаллической структуре пентафторбензойной кислоты [233] отчетливо проявляется притяжение параллельно расположенных перфторфенильных колец, причем эти кольца сдвинуты относительно



друг друга так, что расстояния C...F для атомов из соседних колец являются кратчайшими (расстояния между плоскостями перфторфенильных колец составляют 3.30Å и 3.23Å). Это означает, что своеобразное распределение электронной плотности в перфторфенильных лигандах является причиной притяжения между такими лигандами, причем эти взаимодействия нельзя отнести к тем, которые существуют в обычном  $\pi$ - $\pi$  стекинге.

Обоснованность предложенного механизма образования 2D структур нанокремния вследствие специфического взаимодействия перфторфенильных лигандов проверялась методом DFT на модельных структурах (раздел 2.9. [222, 236]). Выполненный расчёт указывает на заметное межлигандное взаимодействие для перфторфенильных лигандов в отличие от фенильных, которое может быть объяснено специфическим распределением электронной плотности в исследуемых лигандах.

Таким образом, впервые экспериментально обнаружено, что при использовании перфторфенильных лигандов образуются нанокристаллические 2D-структуры кремния, обладающие синей ФЛ [235-238]. Подобные структуры открывают возможность создания p-n переходов посредством допирования методами, принятыми в современной микроэлектронной промышленности. Необходимо отметить актуальность использования плоских 2D наноструктур в спинтронике. Допирование 2D наноструктур кремния атомами таких металлов как Mn, Cr, Fe, Co, Ni позволит использовать эти нанокристаллы в качестве, например, перспективных элементов магнитной памяти.

Разработанные **методики синтеза** стабилизированных дисперсий нанокремния совместно с выполненными обширными электронно-микроскопическими исследованиями наряду с полученными функциями распределения этих частиц по размерам свидетельствуют о возможности надежного получения нк-Si в диапазоне 1-12 нм в количествах (граммы нановещества), находящихся на уровне наилучших методов синтеза нанокремния.

Другим **значимым научным** результатом работы явился синтез квантовых структур нанокремния, стабилизированных ННС и органическими лигандами различной природы: бутильными, фенильными, перфторбутильными и перфторфенильными радикалами. Это позволило изучить влияние органической оболочки нк-Si на люминесцентные свойства полученных образцов нанокремния в виде дисперсий, плёнок, порошков. Показано, что кроме небольших сдвигов максимумов спектра ФЛ в синей области спектра возможна и красная ФЛ при увеличении интенсивности и характера излучения, возбуждающего ФЛ. Например, электронно-микроскопические исследования показали, что нанокристаллы кремния, покрытые бутильными лигандами, не превышают 3,5 нм, а частицы,

стабилизированные перфторбутильными лигандами, не превышают 6 нм. Нанокристаллы обоих образцов имели алмазоподобные структуры. Как уже отмечалось ранее, интенсивности спектров ФЛ нк-Si с бутильными лигандами на поверхности в дисперсии и в твердом состоянии понижаются, если к нк-Si добавить ионную жидкость 1,3-диметилиммидазолий иодид (mmimI, т. пл. 83° С), которая легко стеклится и хорошо сорбируется на поверхности частиц нк-Si. ИЖ добавлялась для того, чтобы по результатам взаимодействия с входящими в их состав катионами и анионами блокировать несобственные поверхностные состояния нанокремния. Установлено, что ИЖ полностью тушит ФЛ нк-Si с перфторбутильными лигандами.

Полосы ИК-спектра нк-Si, стабилизированных перфторбутилами, 1456 и 1316  $\text{см}^{-1}$  косвенно, согласно литературным данным, подтверждают наличие связи Si-C между поверхностными атомами кремния наночастиц и атомами углерода перфторбутильных лигандов. О присутствии лигандов свидетельствуют также полосы около 1202  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют самым интенсивным полосам в ИК-спектре перфторбутилодида. Главной особенностью спектра является наличие интенсивных полос колебаний связей Si-O-H (3402  $\text{см}^{-1}$ ) и Si-(OH) (1635 и 986  $\text{см}^{-1}$ ). Последняя обычно регистрируется при 930-960  $\text{см}^{-1}$ , но в нашем случае силанольных групп на поверхности наночастиц кремния столь много, что эта полоса, по-видимому, превосходит интенсивность полосы колебаний связей Si-O (1065  $\text{см}^{-1}$ ) и, сливаясь с ней, сдвигается в сторону больших волновых чисел. Обилие силанольных групп является следствием присутствия перфторбутильных лигандов на поверхности наночастиц кремния, которые облегчают нуклеофильную атаку влаги воздуха на кремний. Одним из результатов взаимодействия паров воды с кремнием является образование на поверхности связей Si-H<sub>x</sub> (x = 1-3), которым соответствует широкая полоса при 2041  $\text{см}^{-1}$ . Перфторбутильные лиганды являются сильными акцепторами электронов, а бутильные группы – нет, поэтому несобственные поверхностные состояния, создаваемые перфторбутилами, неизбежно должны заметно отличаться от тех, которые создаются бутилами, и следовательно, можно было ожидать, что длины волн максимумов спектров ФЛ двух веществ должны существенно различаться. Однако при сопоставлении спектров ФЛ нк-Si с бутильными и перфторбутильными лигандами оказалось, что положение их максимумов ФЛ отличается незначительно. Из этого следует вывод, что решающее влияние на спектры ФЛ оказывают силанольные группы. Полученные результаты также свидетельствуют, что эффект квантового ограничения не выполняется строго для частиц нк-Si, имеющих помимо органической оксидную или гидроксидную оболочку. Так частицы нк-Si, средний размер которых лежит в диапазоне 3,5-6 нм, в эксперименте люминесцируют в синей области

спектра, а не в существенно более длинноволновой области спектра (как следовало бы ожидать).

В работе впервые исследована катодоллюминесценция нанокремния, стабилизированного водородными лигандами. Показано, что при нагревании интенсивность трех линий спектра КЛ с максимумами в районе 470, 535 и 630 нм сначала растет, а затем плавно уменьшается. При значительном нагреве образца до 900° С интенсивность линий спектра КЛ при 470 и 535 нм существенно снижается, а интенсивность линии с максимумом при 630 нм возрастает.

Впервые исследована цветная катодоллюминесценция нанокремния, стабилизированного органическими лигандами. Обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодоллюминесценции от дозы облучения электронами с энергией 9 – 18 кэВ. Для большинства исследованных образцов наблюдается увеличение интенсивности линий спектров КЛ, обусловленных нанокремнием, при малых дозах облучения и существенное уменьшение интенсивностей при больших дозах облучения. Образец нк-Si, стабилизированный карбеном, показал наилучшую стабильность и устойчивость к электронному облучению.

Выявлены основные преимущества метода ЦКЛ применительно к нанокремнию:

а) изучение радиационной устойчивости образцов нк-Si, б) экспресс-метод, позволяющий исследовать радиационно нестойкие материалы в) наблюдение распределения частиц по поверхности, выявление инертных неоднородностей, г) обнаружение люминесценции примесей.

Наконец, поверхность синтезированного нанокремния впервые систематически изучена методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и ядрах  $^{29}\text{Si}$ . Анализ химических сдвигов на спектрах ЯМР для образцов, синтезированных в эфирах (глим, диглим), показал, что щелочные металлы разрывают простую эфирную связь растворителя С-О. Продукты разложения растворителя (метил, оксиметил, прочие радикалы) дополнительно стабилизируют частицы нанокремния [159]. На основании 32-х твердотельных ЯМР-спектров высокого разрешения предпринята попытка интерпретации большинства сигналов химических сдвигов, обусловленных взаимодействием окружения с поверхностью наночастиц кремния (радикалы, продукты разложения растворителя, молекулы растворителя на поверхности и т.д.), что имеет как существенное фундаментальное, так и важное методическое значение, раскрывает возможности метода твердотельного ЯМР при исследовании поверхности нанокремния.

Поверхность наночастиц кремния проанализирована также при помощи метода ИК-спектроскопии. Интерпретация экспериментальных спектров ИК поглощения

стабилизированных нанодисперсий кремния впервые выполнена на основании сопоставления с теоретическими спектрами соответствующих модельных соединений кремния, которые, в свою очередь, были получены в результате квантово-механических расчетов (раздел 2.5.2.1.). Следует признать, что в наших условиях синтеза защитить поверхность нк-Si от окисления при помощи используемой органической “шубы” окончательно не удастся. В большинстве ИК-спектров, наряду с совокупностью характеристических колебаний, доказывающих наличие Si-C связи, присутствует ИК поглощение, обусловленное различными типами колебаний связей Si-O, Si-OH, SiO-H.

Приведенные в обсуждении фундаментальные научные результаты дают основание рассматривать предложенные способы получения нанокремния в качестве возможного подхода к созданию микро- и нанотехнологий для производства нк-Si, используемого для целей микроэлектроники, фотоники, в tandemных солнечных панелях, в перспективных приборах спинтроники, в различных сенсорах, для медицинских и биологических применений.

## **Заключение.**

1. Предложен новый способ получения стабилизированных карбенами кластеров кремния (квантовых точек) с узким распределением частиц по размерам и обеспечением возможности получения частиц заданного размера в интервале 1 -12 нм.
2. Предложен новый способ получения нанокристаллического кремния, исходя из ТЭОСа и борогидрида натрия, обеспечивающий получение кластеров нанокремния в отсутствие галогенидов кремния и щелочных металлов в условиях гомогенного протекания реакции. Способ технологичен и хорошо воспроизводим.
3. Впервые в результате химического синтеза получена дисперсия 2D наноструктур кремния (квантовых колодцев) с геометрическими размерами до 70 нм при средней толщине 3,3 нм. Предложен механизм образования 2D структур, который не противоречит расчётам методом DFT, произведённым для подобных модельных структур.
4. Лигандное покрытие поверхности синтезированных наночастиц кремния с органической оболочкой впервые систематически изучено методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Предложена интерпретация основных пиков химических сдвигов, обусловленных как функционализирующими поверхность органическими лигандами, так и продуктами распада молекул растворителя при взаимодействии последних со щелочными металлами. Методом твердотельного ЯМР подтвержден факт разрыва простой эфирной связи C-O в условиях синтеза наночастиц кремния.

5. В результате исследования цветной катодолюминесценции порошков нанокремния, стабилизированного как водородными, так и органическими лигандами, обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодолюминесценции от дозы облучения электронами с энергией 9 – 18 кэВ. Установлен факт возрастания интенсивности линий КЛ в красной области спектра при нагреве до 900 °С нанокремния, стабилизированного водородными лигандами. Обнаружена высокая стабильность и устойчивость к электронному облучению частиц нанокремния, стабилизированных ННС - лигандами.

## Литература.

1. Umezu I., Kimura T., Sugimura A. Effects of surface adsorption on the photoluminescence wavelength of silicon nanocrystal // *Physica B*. 2006. V. 376–377. P. 853–856.
2. Umezu I., Takata M., Sugimura A. Surface hydrogenation of silicon nanocrystallites during pulsed laser ablation of silicon target in hydrogen background gas // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 114309.
3. Umezu I., Sugimura A., Makino T., Inada M., Matsumoto K. Oxidation processes of surface hydrogenated silicon nanocrystallites prepared by pulsed laser ablation and their effects on the photoluminescence wavelength // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 024305.
4. Umezu I., Sugimura A., Inada M., Makino T., Matsumoto K., Takata M. Formation of nanoscale fine-structured silicon by pulsed laser ablation in hydrogen background gas // *Physical Review B*. 2007. V. 76. P. 045328.
5. Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 197-200.
6. Sudesh T.L., Wijesinghe L., Teo E.J., Blackwood D.J. Potentiostatic formation of porous silicon in dilute HF: Evidence that nanocrystal size is not restricted by quantum confinement. // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 4381–4386.
7. Kelly J.A., Veinot J.G.A. An Investigation into Near-UV Hydrosilylation of Freestanding Silicon Nanocrystals. // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P.4645–4656.
8. Hirasawa M., Orii T., Seto T. Size-dependent crystallization of Si nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 093119.
9. Riabinina D., Durand C., Chaker M., Rosei F. Photoluminescent silicon nanocrystals Synthesized by reactive laser ablation // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. 073105.
10. Choi B.-J., Lee J.-H., Yatsui K., Yang S.-C. Preparation of silicon nanoparticles for device

- of photoluminescence // *Surface & Coatings Technology*. 2007. V. 201. P. 5003–5006.
11. Du X.-W., Qin W.-J., Lu Y.-W., Han X., Fu Y.-S., Hu S.-L. Face-centered-cubic Si nanocrystals prepared by microsecond pulsed laser ablation // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 013518.
  12. Svrcek V., Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N. Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 213113.
  13. Yang S., Cai W., Zeng H., Li Z. Polycrystalline Si nanoparticles and their strong aging enhancement of blue photoluminescence // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. 023516.
  14. Rioux D., Laferriere M., Douplik A., Shah D., Lilje L., Kabashin A.V., Meunier M.M. Silicon nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in water as novel contamination-free photosensitizers // *Journal of Biomedical Optics*. 2009. V. 14. №2. 021010.
  15. Umezu I., Minami H., Senoo H., Sugimura A. Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids // *Journal of Physics: Conference Series*. 2007. V. 59. P. 392–395.
  16. Yang S., Cai W., Zhang H., Xu X., Zeng H. Size and Structure Control of Si Nanoparticles by Laser Ablation in Different Liquid Media and Further Centrifugation Classification // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 19091–19095.
  17. Umezu I., Nakayama Y., Sugimura A. Formation of core-shell structured silicon nanoparticles during pulsed laser ablation // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 094318.
  18. Taheri M., Hajiesmaeilbaigi F., Motamedi A. // Optical and structural characteristics of silicon nanoparticles thin film prepared by laser ablation. *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 7785–7788.
  19. Messaoud Aberkane S., Boudjemai S., Kerdja T. // Laser Ablation in Liquids: Colloidal Nanoparticles Synthesis. *Adv. Mater. Res.* 2011. V.227. P. 62-66.
  20. Intartaglia R., Bagga K., Genovese A., Athanassiou A., Cingolani R., Diasproa A., Brandia F. // Influence of organic solvent on optical and structural properties of ultra-small silicon dots synthesized by UV laser ablation in liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 15406 –15411.
  21. Vendamani V. S., Hamad Syed, Saikiran V., Pathak A. P., Venugopal Rao S., Ravi Kanth Kumar V. V., Nageswara Rao S. V. S. // Synthesis of ultra-small silicon nanoparticles by femtosecond laser ablation of porous silicon. *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. P. 1666–1672.
  22. Wang J., Wang X. F., Li Q., Hryciw A., Meldrum A. The microstructure of SiO thin films: from nanoclusters to nanocrystals // *Philosophical Magazine*. 2007. V. 87, №1. P. 11–27.
  23. Arzhannikova S.A., Efremov M.D., Kamaev G.N., Marin D. V., Soldatenkov, S. A.,

- Shevchuk V. S., Kochubei S. A., Popov A. A., Minakov Yu. A. Laser assisted formation on Nanocrystals in plasma-chemical deposited SiN<sub>x</sub> films // *Solid State Phenomena*. 2005. V. 108–109. P. 53–58.
24. Ефремов М.Д., Аржанникова С.А., Володин В.А., Камаев Г.Н., Марин Д. В. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния // *Вестник Новосибирского гос. Ун-та*. 2007. Т. 2, вып. 2. С. 51–60.
25. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов А.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011, с 648.
26. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 224 с.
27. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 416 с.
28. Barat A., Perrey C.R, Campbell S.A., Carter C.B., Kortshagen U. Synthesis of highly oriented, single-crystal silicon nanoparticles in a low-pressure, inductively coupled plasma // *Journal of Applied Physics*. 2003. V. 94. P.1969-1974.
29. Liu M., Lu G., Chen J. Synthesis, assembly, and characterization of Si nanocrystals and Si nanocrystal–carbon nanotube hybrid structures. // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. P. 265705 (5 p.).
30. Liu S-M., Kobayashi M., Sato S., Kimura K. Synthesis of silicon nanowires and nanoparticles by arc-discharge in water.// *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Brief Communications & Review Papers*. 2006.V.45. P.6146-6152.
31. Jung Y.-J., Yoon J.-H., Elliman R.G., Wilkinson A.R. Photoluminescence from Si nanocrystals exposed to a hydrogen plasma // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. 083518.
32. Morana B., de Sande J. C.G., Rodríguez A., Sangrador J., Rodríguez T., Avella M., Jiménez J. Optimization of the luminescence emission of Si nanocrystals synthesized from non-stoichiometric Si oxides using a Central Composite Design of the deposition process // *Material Science and Engineering, B*. 2008. V. 147. P. 195–199.
33. Barreto J., Perálvarez M., Rodríguez J.A., Morales A., Riera M., López M., Garrido B., Lechuga L., Dominguez C. Pulsed electroluminescence in silicon nanocrystals-based devices fabricated by PECVD // *Physica E*. 2007. V. 38. P. 193–196.
34. Fojtik A., Valenta J., Stuchlíková T.H., Stuchlík J., Pelant I., Kocka J. Electroluminescence of silicon nanocrystals in p–i–n diode structures // *Thin Solid Films*. 2006. V. 515. P. 775–777.
35. Hernández S., Martínez A., Pellegrin P., Lebour Y., Garrido B., Jordana E., Fedeli J.M.

- Silicon nanocluster crystallization in SiO<sub>x</sub> films studied by Raman scattering // *J. Appl. Phys.* 2008.V. 104. 044304 (5 p.).
36. Ferraioli L., Wang M., Pucker G., Navarro-Urrios D., Daldosso N., Kompocholis C., Pavese L. Photoluminescence of Silicon Nanocrystals in Silicon Oxide // *Journal of Nanomaterials.* 2007. Article ID 43491. 5 p.
  37. Chen D. Y., Wei D. Y., Xu J., Han P.G., Wang X., Ma Z. Y., Chen K. J., Shi W.H., Wang Q.M. Enhancement of electroluminescence in p-i-n structures with nano-crystalline Si/SiO<sub>2</sub> multilayers // *Semicond. Sci. Technol.* 2008. V. 23. P. 015013 (4 p.).
  38. Boninelli S., Iacona F., Franz`o G., Bongiorno C., Spinella C., Priolo F. Formation, evolution and photoluminescence properties of Si nanoclusters // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 225003 (24 p.).
  39. Mangolini L., Jurbergs D., Rogojina E., Kortshagen U. Plasma synthesis and liquid-phase surface passivation of brightly luminescent Si nanocrystals // *Journal of Luminescence.* 2006. V. 121. P. 327–334.
  40. Cavarroc M., Mikikian M., Perrier G., Boufendi L. Single-crystal silicon nanoparticles: An instability to check their synthesis // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 013107.
  41. Meier C., Gondorf A., L`uttjohann S., Lorke A., Wiggers H. Silicon nanoparticles: Absorption, emission, and the nature of the electronic bandgap // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 103112 (8 p.).
  42. Nguyen-Tran Th., Roca i Cabarrocas P., Patriarche G. Study of radial growth rate and size control of silicon nanocrystals in square-wave-modulated silane plasmas // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 111501.
  43. Anthony R., Kortshagen U. Photoluminescence quantum yields of amorphous and crystalline silicon nanoparticles // *Physical Review B.* 2009.V. 80. P. 115407 (6 p.).
  44. Chan M. Y., Lee P. S. Fabrication of silicon nanocrystals and its room temperature luminescence effects // *International Journal of Nanoscience.* 2006. V. 5. P. 565–570.
  45. Roura P., Farjas J., Pinyol A., Bertran E. The crystallization temperature of silicon nanoparticles // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 175705 (4 p.).
  46. Ligan R.K., Mangolini L., Kortshagen U. R., Campbell S.A. Electroluminescence from surface oxidized silicon nanoparticles dispersed within a polymer matrix // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V.90. P. 061116.
  47. Holm J., Roberts J.T. Thermal Oxidation of 6 nm Aerosolized Silicon Nanoparticles: Size and Surface Chemistry Changes // *Langmuir.* 2007. V.23. P. 11217–11224.
  48. Pi X.D., Liptak R.W., Campbell S.A., Kortshagen U. In-flight dry etching of plasma Synthesized silicon nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 2007 V. 91. P. 083112.



49. Pi X.D., Liptak R.W., Deneen Nowak J., Wells N. P., Carter C.B., Campbell S.A., Kortshagen U. Air-stable full-visible-spectrum emission from silicon nanocrystals synthesized by an all-gas-phase plasma approach // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. P. 245603 (5 p).
50. Pi X.D., Mangolini L., Campbell S.A., Kortshagen U. Room-temperature atmospheric oxidation of Si nanocrystals after HF etching. // *Physical Review. B*. 2007. V. 75. P.085423.
51. Nozaki T., Sasaki K., Ogino T., Asahi D., Okazaki K. Microplasma synthesis of tunable photoluminescent silicon nanocrystals // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. P. 235603 (6pp).
52. Shen P., Uesawa N., Inasawa S., Yamaguchi Y. Stable and color-tunable fluorescence from silicon nanoparticles formed by single-step plasma assisted decomposition of SiBr<sub>4</sub>. // *J. Mater. Chem*. 2010. V. 20. P. 1669–1675.
53. Jurbergs D., Rogojina E., Mangolini L., Kortshagen U. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60% // *Appl. Phys. Lett*. 2006. V. 88. P. 233116.
54. Liao Y.-C., Roberts J. T. Self-Assembly of Organic Monolayers on Aerosolized Silicon Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc*. 2006. V. 128. P. 9061–9065.
55. Mangolini L., Jurbergs D., Rogojina E., Kortshagen U. High efficiency photoluminescence from silicon nanocrystals prepared by plasma synthesis and organic surface passivation // *Phys. stat. sol. (c)*. 2006a. V. 3, №11. P. 3975–3978.
56. Mangolini L., Jurbergs D., Rogojina E., Kortshagen U. Plasma synthesis and liquid-phase surface passivation of brightly luminescent Si nanocrystals // *Journal of Luminescence*. 2006. V. 121. P. 327–334.
57. Mangolini L., Kortshagen U. Plasma-Assisted Synthesis of Silicon Nanocrystal Inks // *Adv. Mater*. 2007. V. 19. P. 2513–2519.
58. Sankaran R.M., Holunga D., Flagan R. C., Giapis K. P. Synthesis of Blue Luminescent Si Nanoparticles Using Atmospheric-Pressure Microdischarges // *Nano Lett*. 2005. V. 5, №3. P. 537–541.
59. Kandoussi K., Simon C., Coulon N., Belarbi K., Mohammed-Brahim T. Nanocrystalline silicon TFT process using silane diluted in argon–hydrogen mixtures // *Journal of Non Crystalline Solids*. 2008. V. 354. P. 2513–2518.
60. Lechner R., Stegner A.R., Pereira R.N., Dietmueller R., Brandt M. S., Ebberts A., Trocha M., Wiggers H., Stutzmann M. Electronic properties of doped silicon nanocrystal films // *J. Appl. Phys*. 2008. V. 104. P. 053701.
61. Nelles J., Sendor D., Petrat F.-M., Simon U. Electrical properties of surface functionalized silicon nanoparticles // *J. Nanopart. Res*. 2010. V. 12. P. 1367–1375.

62. Theis J., Geller M., Lorke A., Wiggers H., Wieck A., Meier C. Electroluminescence from Silicon nanoparticles fabricated from the gas phase // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P.455201.
63. Parm I.O., Yi J. Exciton luminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride film // *Materials Science and Engineering. B*. 2006. V. 134. P. 130–132.
64. Ma K., Feng J.Y., Zhang Z.J. Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by ammonia sputtering // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 4650 – 4653.
65. Daldosso N., Das G., Larcheri S., Mariotto G., Dalba G., Pavesi L., Irrera A., Priolo F., Iacona F., Rocca F. Silicon nanocrystal formation in annealed silicon-rich silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 113510.
66. Wang D., Dong H., Chen K., Huang R., Xu J., Li W., Ma Z. Low turn-on and high efficient oxidized amorphous silicon nitride light-emitting devices induced by high density amorphous silicon nanoparticles // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 3938–3941.
67. Chai K.-B., Seon C.R., Moon S. Y., Choe W. Parametric study on synthesis of crystalline silicon nanoparticles in capacitively-coupled silane plasmas // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 6614–6618.
68. Vladimirov A., Korovin S., Surkov A., Kelm E., Pustovoy V. Synthesis of Luminescent Si Nanoparticles Using the Laser-Induced Pyrolysis // *Laser Physics*. 2011. V. 21. №4. P. 830–835.
69. Vladimirov A., Korovin S., Surkov A., Kelm E., Pustovoy V. Tunable Luminescence of Silicon Nanoparticles // In: *Breakthrough in nanoparticles for Bio-Imaging* / Ed. by E. Borsella. BONSAI Project Symposium. AIP. 2010. P. 58–62.
70. Sublemontier O., Lacour F., Leconte Y., Herlin-Boime N., Reynaud C. CO<sub>2</sub> laser-driven pyrolysis synthesis of silicon nanocrystals and applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 483. P. 499–502.
71. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // *УФН*. 2007. Т. 177. С. 619–638.
72. Stupca M., Alsalhi M., Al Saud T., Almuhanha A., Nayfeh M.H. Enhancement of polycrystalline silicon solar cells using ultrathin films of silicon nanoparticle // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. 063107.
73. Nayfeh O.M., Antoniadis D.A., Mantey K., Nayfeh M.H. Uniform delivery of silicon nanoparticles on device quality substrates using spin coating from isopropyl alcohol colloids // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 043112.

74. Chao Y., Houlton A., Horrocks B. R., Hunt M. R. C., Poolton N. R. J., Yang J., Siller L. Optical luminescence from alkyl-passivated Si nanocrystals under vacuum ultraviolet excitation: Origin and temperature dependence of the blue and orange emissions // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 263119.
75. Dickinson F.M., Alsop T.A., Al-Sharif N., Berger C. E.M., Datta H.K., Siller L., Chao Y., Tuite E.M., Houlton A., Horrocks B. R. Dispersions of alkyl-capped silicon nanocrystals in aqueous media: photoluminescence and ageing // *Analyst.* 2008. V. 133. P. 1573–1580.
76. Choi J., Wang N. S., Reipa V. Conjugation of the Photoluminescent Silicon Nanoparticles to Streptavidin // *Bioconjugate Chem.* 2008. V. 19. P. 680–685.
77. Scheer K. C., Rao R.A., Muralidhar R., Bagchi S., Conner J., Lozano L., Perez C., Sadd M., White B. E. Jr. Thermal oxidation of silicon nanocrystals in O<sub>2</sub> and NO ambient // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 5637–5642.
78. Rogozhina E.V., Eckhoff D.A., Gratton E., Braun P.V. Carboxyl functionalization of ultrasmall luminescent silicon nanoparticles through thermal hydrosilylation // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 1421–1430.
79. Giuliani J. R., Harley S. J., Carter R. S., Power P. P., Augustine M. P. Using liquid and solid state NMR and photoluminescence to study the synthesis and solubility properties of amine capped silicon nanoparticles // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* 2007. V. 32. P. 1–10.
80. Wang J., Wang X. F., Li Q., Hryciw A., Meldrum A. The microstructure of SiO thin films: from nanoclusters to nanocrystals // *Philosophical Magazine.* 2007. V. 87, №1. P. 11–27.
81. Szekeres A., Nikolova T., Paneva A., Lisovskyy I., Shepeliavyi P. E., Rudko G. Yu. Effect of Si nanoparticles embedded in SiO<sub>x</sub> on optical properties of the films studied by spectroscopic ellipsometry and photoluminescence spectroscopy // *Optical Materials.* 2008. V. 30. P. 1115–1120.
82. Fitting H.-J., Kourkoutis L. F., Salh R., Zamoryanskaya M.V., Schmidt B. Silicon Nanocluster aggregation in SiO<sub>2</sub>:Si layers // *Phys. Status Solidi A.* 2010. V. 207, №1. P. 117–123.
83. Jivanescu M., Stesmans A., Godefroo S., Zacharias M. Electron spin resonans of Si nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix // *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 2007. V. 9, №3. P. 721–724.
84. Kim S., Park Y.M., Choi S.-H., Kim K. J. Origin of cathodoluminescence from Si nanocrystal/SiO<sub>2</sub> multilayers // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 034306.
85. Nozaki S., Chen C. Y., Kimura S., Ono H., Uchida K. Photoluminescence of Si nanocrystals formed by the photosynthesis // *Thin Solid Films.* 2008. V. 517. P. 50–54.

86. Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kononov N.N., Fetisov G.V. Effect of annealing temperature on the optical properties of nanosilicon produced from silicon monoxide // *Curr. Appl. Phys.*, 2012, V. 12, № 3, P. 718-725.
87. Rybaltovskiy A. O., Ischenko A. A., Zavorotny Y. S. , Garshev A. V., Dorofeev S. G., Kononov N. N., Minaev N. V., Minaeva S. A., Sviridov A. P., Timashev P. S., Khodos I. I., Yusupov V. I., Lazov M. A., Panchenko V. Ya., Bagratashvili V. N. Synthesis of photoluminescent Si/SiO<sub>x</sub> core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: structural and spectral characterization // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. P. 2247–2256.
88. Дорофеев С. Г., Кононов Н.Н., Ищенко А.А., Васильев Р. Б., Гольдштрах М.А., Зайцева К. В., Колташев В. В., Плотниченко В. Г., Тихоневич О. В. Оптические и структурные свойства тонких пленок, осажденных из золя наночастиц кремния // *ФТП*. 2009. Т. 43. №11. С. 1420–1427.
89. Дорофеев С. Г., Кононов Н.Н., Фетисов Г. В., Ищенко А.А., Льяо Д.-Дж. Нанокристаллический кремний, полученный из SiO // *Нанотехника*. 2010. №3 (23). С. 3 –12.
90. Li X., He Y., Swihart M. T. Surface functionalization of silicon nanoparticles produced by laser-driven pyrolysis of silane followed by HF-HNO<sub>3</sub> etching // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 4720–4727.
91. Liu S.-M., Yang Y., Sato S., Kimura K. Enhanced Photoluminescence from Si Nanoorganosols by Functionalization with Alkenes and Their Size Evolution // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 637–642.
92. Ищенко А.А., Дорофеев С. Г., Кононов Н.Н., Ольхов А.А. Способ получения нанокристаллического кремния, обладающего яркой устойчиво фотолюминесценцией. Патент Российской Федерации № 2411613 опубл. 10.02.2011.
93. Zhang X., Brynda M., Britt R.D., Carroll E. C., Larsen D. S., Louie A. Y., Kauzlarich S.M. Synthesis and characterization of manganese-doped silicon nanoparticles: bifunctional paramagnetic-optical nanomaterial // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 10668–10669.
94. Bux S.K., Rodriguez M., Yeung M. T., Yang C., Makhluф A., Blair R.G., Fleurial J. P., Kaner R. B. Rapid Solid-State Synthesis of Nanostructured Silicon // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 2534–2540.
95. Zhang X., Neiner D., Wang S., Louie A. Y., Kauzlarich S.M. A new solution route to hydrogen-terminated silicon nanoparticles: synthesis, functionalization and water stability // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. P. 095601 (6 p.).
96. Zhang X., Neiner D., Wang S., Louie A. Y., Kauzlarich S.M. Fabrication of Silicon-Based

- Nanoparticles for Biological Imaging // Proc. of SPIE. 2007. V. 6448. 644804.
97. Liu Q., Kauzlarich S.M. A new synthetic route for the synthesis of hydrogen terminated Silicon nanoparticles // Materials Science and Engineering. 2002. V. B96. P. 72–75.
  98. Wilcoxon J. P., Samara G.A. Tailorable, visible light emission from silicon nanocrystals // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74, №21. P. 3164–3166.
  99. Wilcoxon J. P., Samara G.A., Provencio P.N. Optical and electronic properties of Si Nanoclusters synthesized in inverse micelles // Physical Review B. 1999. V. 60, №4. P. 2704–2714.
  100. Veinot J., Fok E., Boates K., MacDonald J. Chemical safety:  $\text{LiAlH}_4$  reduction of  $\text{SiCl}_4$  // Chemical & Engineering News. 2005. V. 83. P. 4–5.
  101. Tilley R.D., Warner J.H., Yamamoto K., Matsui I., Fujimori H. Micro-emulsion synthesis Of monodisperse surface stabilized silicon nanocrystals // Chem. Commun. 2005. P. 1833–1835.
  102. Tilley R.D., Yamamoto K. The Microemulsion Synthesis of Hydrophobic and Hydrophilic Silicon Nanocrystals // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2053–2056.
  103. Warner J.H., Hoshino A., Shiohara A., Yamamoto K., Tilley R.D. The Synthesis of Silicon and Germanium Quantum dots for Biomedical Applications // Proc. of SPIE. 2006. V. 6096. P. 609607.
  104. Warner J.H., Tilley R.D. Photonics of Silicon Nanocrystals // Proc. of SPIE. 2006. V. 6038. P. 603815
  105. Warner J.H., Hoshino A., Yamamoto K., Tilley R.D. Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 4550–4554.
  106. Rosso-Vasic M., Spruijt E., Popovic Z., Overgaag K., van Lagen B., Grandidier B., Vanmaekelbergh D., Domínguez-Gutiérrez D., De Cola L., Zuilhof H. Amine-terminated silicon nanoparticles: synthesis, optical properties and their use in bioimaging // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 5926–5933.
  107. Rosso-Vasic M., Spruijt E., van Lagen B., De Cola L. Han Zuilhof. Alkyl-Functionalized Oxide-Free Silicon Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties // Small. 2008. V. 4. P. 1835–1841.
  108. Rosso-Vasic M., Spruijt E., van Lagen B., De Cola L. Zuilhof H. Alkyl-Functionalized Oxide-Free Silicon Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties. Corrigendum // Small. 2009. V. 5. P. 2637.
  109. Sudeep P.K., Page Z., Emrick T. PEGylated silicon nanoparticles: synthesis and characterization // Chem. Commun. 2008. P. 6126–6127.
  110. Shiohara A., Hanada S., Prabakar S., Fujioka K., Lim T.H., Yamamoto K., Northcote P.T.,

- Tilley R.D. Chemical Reactions on Surface Molecules Attached to Silicon Quantum Dots // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 248–253.
111. Nolan B. M., Henneberger T., Waibel M., Fassler T. F., Kauzlarich S.M. Silicon Nanoparticles by the Oxidation of  $[\text{Si}_4]^{4-}$ - and  $[\text{Si}_9]^{4-}$ - Containing Zintl Phases and Their Corresponding Yield // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 396-401.
  112. Zou J., Sanelle P., Pettigrew K.A., Kauzlarich S. M. Size and Spectroscopy of Silicon Nanoparticles Prepared via Reduction of  $\text{SiCl}_4$  // *J.Clust. Sci.* 2006. V.17.P. 565-567.
  113. Atkins T.M., Thibert A., Larsen D.S., Dey S., Browning N.D., Kauzlarich S.M. Femtosecond Ligand/Core Dynamics of Microwave-Assisted Synthesized Silicon Quantum Dots in Aqueous Solution // *JACS.* 2011. V.133. P. 20664-20667.
  114. Singh M.P., Atkins T.M., Muthuswamy E., Kamali S., Tu C., Louie A.Y., Kauzlarich S. M. Development of Iron-Doped Silicon Nanoparticles As Bimodal Imaging Agents // *ACS Nano.* 2012. V.6. P. 5596-5604.
  115. Wang J., Ganguly S., Sen S., Browning N.D., Kauzlarich S.M. Synthesis and characterization of P-doped amorphous and nanocrystalline Si // *Polyhedron.* 2013. V. 58. P.156–161.
  116. Fuzell J., Thiber A., Atkins T.M., Dasog M., Busby E., Veinot J.G.C., Kauzlarich S.M., Larsen D. S. Red States versus Blue States in Colloidal Silicon Nanocrystals: Exciton Sequestration into Low-Density Traps // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V.4. P.3806–3812.
  117. Ganguly S., Kazem N., Carter D., Kauzlarich S.M. Colloidal Synthesis of an Exotic Phase of Silicon: The BC8 Structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 1296–1299.
  118. Almeida P.V., Shahbazi M.-A., Makila E.; Kaasalainen M., Salonen J., Hirvonen J., Santos H.A. Amine-modified hyaluronic acid-functionalized porous silicon nanoparticles for targeting breast cancer tumors // *Nanoscale.* 2014. V. 6. P.10377-10387.
  119. Shahbazi M.-A., Almeida P.V., Makila E.M., Kaasalainen M. H., Salonen J. J., Hirvonen J. T., Santos H. A. Augmented cellular trafficking and endosomal escape of porous silicon nanoparticles via zwitterionic bilayer polymer surface engineering // *Biomaterials.* 2014. V.35. P.7488-7500.
  120. Nissinen T., Nakki S., Latikka M., Heinonen M., Liimatainen T., Xu W., Ras R.H.A., Grohn O., Riikonen J., Vesa-Pekka L. Facile synthesis of biocompatible superparamagnetic mesoporous nanoparticles for imageable drug delivery // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2014. V.195. P. 2-8.
  121. Das P., Saha A., Maity A.R., Ray S.C., Jana N.R. Silicon Nanoparticle based Fluorescent Biological Label via Low Temperature Thermal Degradation of Chloroalkylsilane // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 5732– 5737.

122. Chiu S.-K., Manhat B.A., DeBenedetti W. J.I., Brown A.L., Fichter K., Vu T., Eastman M., Jiao J., Goforth A.M. Aqueous red-emitting silicon nanoparticles for cellular imaging: consequences of protecting against surface passivation by hydroxide and water for stable red emission // *Journal of Materials Research*. 2013. V. 28. P. 216-230.
123. Nakki S., Nissinen T., Florea C., Riikonen J., Lehto V.-P., Rytönen J., Narvanen A., Ek P., Zhang H., Santos H.A. Improved stability and biocompatibility of nanostructured silicon drug carrier for intravenous administration // *Acta biomaterialia*. 2015. V.13. P. 207-215.
124. Almeida P.V., Shahbazi M.-A.; Makila E., Kaasalainen M., Salonen J., Hirvonen J., Santos H. A. Amine-modified hyaluronic acid-functionalized porous silicon nanoparticles for targeting breast cancer tumors // *Nanoscale*. 2014. V. 6. N.17. P. 10377-10387.
125. Shahbazi M.-A., Santos H.A, Almeida P.V., Hirvonen J.T, Makila E.M, Kaasalainen M.H., Salonen J.J. Augmented cellular trafficking and endosomal escape of porous silicon nanoparticles via zwitterionic bilayer polymer surface engineering // *Biomaterials*. 2014. V. 35. N.26. P. 7488-7500.
126. Shahbazi M.-A., Almeida P.V., Makila E., Correia A., Ferreira M.P.A, Kaasalainen M., Salonen J., Hirvonen J., Santos H.A. Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid)-functionalized porous silicon nanoparticles for enhanced stability and cellular internalization // *Macromolecular rapid communications*. 2014. V. 35. N.6. P. 624-629.
127. Li H., Lu C., Ma C., Zhang B. Wrinkled-graphene wrapped silicon nanoparticles synthesized through charged colloidal assembly for enhanced battery performance. *Functional Materials Letters*. 2014. V. 7. N.1. P. 1350067/1-1350067/4.
128. Choi S. H., Jung D. S., Choi J. W., Kang Y. C. Superior lithium-ion storage properties of si-based composite powders with unique Si@carbon@void@graphene configuration // *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. 2015. V. 21. N.5. P. 2076-2082.
129. Cerbelaud M., Lestriez B., Guyomard D., Videcoq A., Ferrando R.. Brownian dynamics simulations of colloidal suspensions containing polymers as precursors of composite electrodes for lithium batteries // *Langmuir*. 2012. V. 28. N.29. P. 10713-10724.
130. Gupta A., Khalil A.S.G., Offer M., Geller M., Winterer M., Lorke A., Wiggers H. Synthesis and ink-jet printing of highly luminescing silicon nanoparticles for printable electronics // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V.11. N.6. P. 5028-5033.
131. Holmes J.D., Ziegler K. J., Doty R. C., Pell L. E., Johnston K. P., Korgel B.A. Highly Luminescent Silicon Nanocrystals with Discrete Optical Transitions // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 3743–3748.
132. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 –ти томах. т.3. под ред. Г. Брауэра.-М.: Мир, 1985.- с. 732-733.

133. Cook R. L. Ramped-amplitude cross polarization in magic-angle-spinning NMR // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 378 P. 1484-1503.
134. Metz G., Wu X. L., Smith S. O. Coupling NMR to NOM // *J. Magn. Reson. Ser. A* 1994. V. 110. P. 219-227.
135. Thakur R.S., Kurur N.D., Madhu P.K. Swept-frequency two-pulse phase modulation for heteronuclear dipolar decoupling in solid-state NMR // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 426. P. 459–463.
136. Saporin G. V., Obyden S. K. Color display of videoinformation in the SEM: principles and applications to physics, geology, soil sciences, biology and medicine // *Scanning.* 1988. V. 10. No. 3. P. 87.
137. Obyden S.K. , Ivannikov P.V. , Saporin G.V. Color Cathodoluminescence Display in the Scanning Electron Microscope of Deep Relief Surfaces // *Scanning.* 1997. V. 19. No. 8. P. 533.
138. Obyden S.K., Philipp M., Ivannikov P.V., Saporin G.V., Dronov S.V., Kirukhin S.Y.: Approximation of CL-spectra by Monochrome CL-Images Taken with the Aid of Narrow-band Optical Filter Set // *Scanning.* 2000. V. 22. No. 2. P. 107.
139. Архарова Н.А. , Асланов Л.А., Захаров М.А., Захаров В.Н., Клечковская В.В., Суворова Е.И. Синтез и исследование наночастиц кремния // Научная конференция по росту кристаллов, НКРК-2008, 17-21 ноября 2008, Москва с. 412.
140. Wang Y., Xie Y., Wei P., King R. B., Schaefer H.F. III, Schleyer P.R., Robinson G. H. A Stable Silicon(0) Compound with a Si:Si Double Bond // *Science.* 2008. V. 321(5892). P.1069-1071.
141. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Захаров М.А., Камышный А.Л., Магдасси Ш., Яценко А.В. Стабилизация наночастиц кремния карбенами // *Координационная химия.* 2010. Т. 36. N.5. С. 330-332.
142. Kamyshny A.L., Zakharov V.N., Zakharov M.A, Yatsenko A.V., Aslanov L.A., Magdassi S. Photoluminescent silicon nanocrystals stabilized by ionic liquid // *Journal of Nanoparticle Research.* 2011. v. 13. p. 1971-1978.
143. Wen X. D., Hoffmann R., Ashcroft N.W. Two-Dimensional CdSe Nanosheets and their Interaction with Stabilizing Ligands // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 261-266.
144. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Савилов С.В., Сенявин В.М., Яценко А.В. Синтез и свойства нанокремния, полученного гомогенным и гетерогенным восстановлением тетраэтилортосиликата // *Координационная химия.* 2014. Т. 40. N 9. с. 523 – 526.
145. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Павликов А.В., Савилов С.В., Тимошенко Ю.В.,



- Яценко А.В. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного бутильными и перфторбутильными лигандами // Координационная химия, 2013, т. 39, No. 6, с. 427-431.
146. Орехов А.С., Савилов С.В., Захаров В.Н., Яценко А.В., Асланов Л.А. Стабилизация нанокристаллических 2D-структур кремния перфторфенильными лигандами // Координационная химия. 2014. Т. 40. N.1. с. 3-7.
147. Orekhov A.S., Savilov S.V., Zakharov V.N., Yatsenko A.V., Aslanov L.A. The isolated flat silicon nanocrystals (2D structures) stabilized with perfluorophenyl ligands // Journal of Nanoparticle Research. 2014. v. 16. p. 2190 (1-8).
148. Orekhov A.S., Savilov S.V., Zakharov V.N., Yatsenko A.V., Aslanov L.A. Freestanding flat silicon nanocrystals // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2014. с. 109-114.
149. Son J. S., Wen X.-D, Joo J., Chae J., Sung-il B., Kunsu P., Jeong H., Kwangjin A., Jung H. Y., Soon G. K., Sang-Hyun C., Zhongwu W., Young-Woon K., Young K., Hoffmann R., Hyeon T. Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 6861-6864.
150. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level// J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 16504 –16505.
151. Bouet C., Tessier M. D., Ithurria S., Mahler B., Nadal B., Dubertret B. Flat Colloidal Semiconductor Nanoplatelets // Chem. Mater. 2013. V. 25, P. 1262-1271.
152. Hoffmann R. Small but Strong Lessons from Chemistry for Nanoscience // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 93-103.
153. Sugiyama Y., Okamoto H., Mitsuoka T., Morikawa T., Nakanishi K., Ohta T., Nakano H. Synthesis and optical properties of monolayer organosilicon nanosheets // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 5946–5947.
154. Mayeri D., Phillips B.L., Augustine M.P., Kauzlarich S.M. NMR Study of the Synthesis of Alkyl-Terminated Silicon Nanoparticles from the Reaction of SiCl<sub>4</sub> with the Zintl Salt, NaSi // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 765 - 770.
155. Baldwin R.K., Pettigrew K.A., Ratai E., Augustine, M.P. Kauzlarich S.M. Solution Reduction synthesis of surface stabilized silicon nanoparticles // Chem. Commun. 2002. P. 1822 – 1823.
156. Faulkner R.A., DiVerdi J.A., Yang Y., Kobayashi T., Maciel. G.E. The surface of nanoparticle silicon as studied by solid-state NMR // Materials. 2013. V. 6. P. 18 – 45.
157. Schmeltzer J.M., Porter L.A., Stewart Jr., M.P., Buriak J.M. Hydride Abstraction Initiated

- Hydrosilylation of Terminal Alkenes and Alkynes on Porous Silicon // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 2971-2974.
158. Giuliani J.R., Harley S.J., Carter R.S., Power P.P., Augustine M.P. Using liquid and solid state NMR and photoluminescence to study the synthesis and solubility properties of amine capped silicon nanoparticles // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 2007. V. 32. P.1- 10.
159. Колягин Ю.Г., Захаров В.Н., Яценко А.В., Асланов Л.А. Исследование лигандного покрытия нанокластеров кремния методом твердотельного ЯМР // *Известия АН, серия химическая*. 2015. N8. С. 1829-1832.
160. Carduner K.R., Carter III R.O., Milberg M.E., Crosbie G.M. Determination of phase composition of silicon nitride powders by silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Anal. Chem*. 1987. V. 59. P.2794-2797.
161. Kriesel J.W., Don Tilley T. Synthesis and chemical functionalization of high surface area dendrimer-based xerogels and their use as new catalyst supports // *Chem. Mater*. 2000. V.12. P.1171- 1179.
162. Chaker J.A., Santilli C.V., Pulcinelli S.H., Dahmouche K., Brioisb V., Judeinstein P. Multi-scale structural description of siloxane-PPO hybrid ionic conductors doped by sodium salts *J. Mater. Chem*.2007. V. 17. P. 744-757.
163. Shimojima A., Goto R., Atsumi N., Kuroda K. Self-assembly of alkyl-substituted cubic siloxane cages into ordered hybrid materials // *Chem. Eur. J*. 2008. V. 14. P. 8500-8506.
164. Kaneko Y., Iyi N., Matsumoto T., Usami H. Synthesis of water-soluble silicon oxide material by sol-gel reaction in tetraalkoxysilane-aminoalkyltrialkoxysilane binary system // *J. Mater. Res*. 2005. V. 20. 2199-2204.
165. Shimojima A., Kuge H., Kuroda K. Synthesis of mesostructured silica from monoalkyl-substituted double five-ring units // *Sol-Gel Sci. Technol*. 2011. V. 57. P. 263-268.
166. Mito-oka Y., Horike S., Nishitani Y., T. Masumori T., Inukai M., Hijikata Y., Kitagawa S. Siloxane D4 capture by hydrophobic microporous materials // *J. Mater. Chem. A*. 2013 V.. P.7885-7888.
167. Olejniczaka Z., Leczka M., Cholewa-Kowalska K., Wojtach K., Rokita M., Mozgawa W. 29Si MAS NMR and FTIR study of inorganic-organic hybrid gels // *J. Mol. Struct*. 2005 V. 744–747. P. 465-471.
168. Scully N.M., Healy L.O., O'Mahony T., Glennon J.D., Dietrich B., Albert K. Effect of silane reagent functionality for fluorinated alkyl and phenyl silica bonded stationary phases prepared in supercritical carbon dioxide // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1191. P. 99-107.
169. Diaz-Morales U., Bellussi G., Carati A., Millin R.i, Parker W.O'N. Jr., Rizzo C. Ethane-

- silica hybrid material with ordered hexagonal mesoporous structure // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. V. 87. P. 185 -191.
170. Adam F., Osman H., Hello K.M. J. The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis // *Coll. Interface Sci.* 2009. V. 331. P. 143-147.
171. Chen S., Hayakawa S., Shirosaki Y., Fujii E., Kawabata K., Tsuru K., Osaka A. Sol-gel synthesis and microstructure analysis of amino-modified hybrid silica nanoparticles from aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 2074-2082.
172. Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Дабровски А. Пористые ксерогели с бифункциональным поверхностным слоем композита /Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SH//Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>3</sub> // *Журн. физич. химии.* 2007. Т. 81. С. 410-417.
173. Lindner E., Schreiber R., Kemmler M., Schneller T., Mayer H.A. Solid-State NMR Characterization of Polysiloxane Matrixes Functionalized with Ether-Phosphines and Their Ruthenium(II) and Palladium(II) Complexes // *Chem. Mater.* 1995. V.7. P.951-960.
174. Jaber M., Mieke-Brendle J., Roux M., Dentzer J., Le Dred R., Guth J.-L. A new Al,Mg-Organoclay // *New J. Chem.* 2002.V. 26. P.1597-1600 .
175. Ashu-Arrah B.A., Glennon J.D., Albert K. J. Spectroscopic and chromatographic characterization of a pentafluorophenylpropyl silica phase end-capped in supercritical carbon dioxide as a reaction solvent *Chromatogr. A.* 2013. V. 1298. P. 86-94.
176. Tahara S., Takeda Y., Sugahara Y. Preparation of Organic-Inorganic Hybrids Possessing Nanosheets with Perovskite-Related Structures via Exfoliation during a Sol-Gel Process // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 6198-6204.
177. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 7512-7515.
178. Schraml J. <sup>29</sup>Si nmr spectroscopy of trimethylsilyl tags. // *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1990. V. 22. P. 289-348.
179. Williams E. A. in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds". Ed. Patai S., Rappoport Z., J. Wiley&Sons. Ltd. ISBN: 0-471-91993-4. 1989. V. 1. 511 pp.
180. Engelhardt G., Michel D. "High resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", Wiley, Chichester. 1987. 485 pp.
181. Brandolini A.J., Hills D.D. *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives* // 2000. Marcel Dekker. N.Y.
182. Olah G.A., Hunadi R.J. *Organometallic Chemistry.* 17. <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopic Study of Phenylsilyl Anions. The Question of Si-C ππ- ππ-Electron Delocalization and Comparison with Related Carbanions. // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 6989-6992.

183. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 7512-7515.
184. Hague R.A., Iqbal M.A., Asekunowo P., Abdul Majid A.M.S., Ahamed M.K., Umar M.I., Al-Rawi S., Al-Suede F.S.R. Synthesis, structure, anticancer, and antioxidant activity of para-xylol linked bis-benzimidazolium salts and respective dinuclear Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes (Part-II). // *Medical Chemistry Research* 2013. V. 22, P. 4663-4676.
185. Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G. Stable Carbenes // *Chemical Reviews* (Washington, D.C.) 2000. V. 100(1). P. 39-91.
186. Hague R.A., Nasri S.F., Iqbal M.A., Al-Rawi S.S., Jafari S.F., Ahamed M.B.K., Abdul Majid A.M.S. Synthesis, characterization, and crystal structures of bisimidazolium salts and respective dinuclear Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: In vitro anticancer studies against "human colon cancer" and "breast cancer" // *Journal of Chemistry*. 2013. Article number 804683.
187. Salman A.W., Hague R.A., Budagumpi S., Zetty Z. Coordination diversity of Ag(I) and Hg(II) towards symmetrically and non-symmetrically substituted imidazol-2-ylidenes: Synthesis, crystal structures, nitrile reactivity, and Hofmann-type elimination studies. *Polyhedron* 2013. V. 49(1) P. 200-206.
188. Samandaray M.K., Alauzun J., Gajan D., Kavitate S., Mehdi A., Veyre L., Lelli M., Lesage A., Emsley L., Coperet C. Thieuleux C. Evidence for metal-surface interactions and their role in stabilizing well-defined immobilized Ru-NHC alkene metathesis catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V.135. P. 3193-3199
189. Kelm E., Korovin S., Pustovoy V., Surkov A., Vladimirov A. Luminescent silicon nanoparticles with magnetic properties - production and investigation // *Appl. Phys. B.* 2011. V. 105. P.599- 606.
190. Ryabchikov Y.V., Alencseev S.A., Lysenko V. Bremond G., Bluet J.-M. Photoluminescence of silicon nanoparticles chemically modified by alkyl groups and dispersed in low-polar liquids // *J. Nanopart. Res.* 2013. v. 15. P. 1535 (1-9).
191. Catalog Sigma-Aldrich Co., Copyright@2012. Search 317845  
<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR005269.PDF>
192. Haque R.A., Iqbal M.A., Asekunowo P., Abdul M. A. M. S., Khadeer A., Mohamed B., Umar M. I., Al-Rawi S. S., Al-Suede F. S. R. Synthesis, structure, anticancer, and antioxidant activity of para-xylol linked bis-benzimidazolium salts and respective dinuclear Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes (Part-II)// *Medicinal Chem. Res.* 2013.V.2 No10. P. 4663-4676.
193. Gandhiraman R.P. , Karkari S.K. , Daniels S.M., McCraith B. Influence of ion

- bombardment on the surface functionalization of plasma deposited coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2009. V. 203. P. 3521-3526.
194. Rao A.V., Latthe S.S., Kappenstein C., Kappenstein C., Ganesan V., Rath M. C., Sawant S. N. Wetting behavior of high energy electron irradiated porous superhydrophobic silica films // *Appl. Surf. Sci.* 2011.V.257. P. 3027 -3032.
  195. Patel N., Mariazzi S., Toniutti L., Checchetto R., Miotello A., Dire S., Brusa R. S. 1. Structural evolution of nanoporous silica thin films studied by positron annihilation spectroscopy and fourier transform infrared spectroscopy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V.40. P. 5266-5274.
  196. Toniutti L. , Mariazzi S., Patel N., Checchetto R., Miotello A., Brusa R. S. Porosity depth profiling of spin-coated silica thin films produced by different precursors sols // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 255. P.170 -173.
  197. Zheng G., Cui X., Zhang W., Tong Z., Li F. Preparation of nano-sized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  powder by sol-gel plus azeotropic distillation method // *Particuology* 2012. V.10 P. 42-45.
  198. Xu G.-L., Deng L.-L., Pi P.-H., Wen X.-F., Zhen D.-F., Cai Z.-Q., Chen Q., Yang Z.-R. Preparation and Characterization of Superhydrophobic/Superoleophilic  $\text{SiO}_2$  Film // *Integrated Ferroelectrics*. 2011. V.127 P.9-14.
  199. Fang J, Wang X.F., Wang L.S., Cheng B., Wu Y.T., Zhu W.L. Preparation of modified  $\text{SiO}_2$  colloidal spheres with succinic acid and the assembly of colloidal crystals // *Chinese Sci. Bull.* 2007. V. 52 P. 461 – 466.
  200. Bley R.A., Kauzlarich S.M., Delgado G.R., Lee H. W.H., Delgado G.R. Synthesis of Alkyl-Terminated Silicon Nanoclusters by a Solution Route // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121 (22). P. 5191 -5195.
  201. Chen J.H., Sah W.J., Lee S. C. Identification of infrared absorption peaks of amorphous silicon carbon hydrogen alloy prepared using ethylene // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. P. 125 – 130.
  202. Green W. H., Le K. P., Grey J., Au T.T., Sailor M. J. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions // *Science*. 1997. V. 276. P. 1826 – 1828.
  203. Gaussian 09, Revision C.01, M.J.Frisch et al., Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2010.
  204. ChemCraft (Version 1.5). <http://www.chemcraftprog.com>
  205. Bekke A.D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, P. 2155 -2160.
  206. Ma N., Zhang Y., Li B.M., Tian A., Wang W. Structural competition between halogen bonds and lone-pair $\cdots\pi$  interactions in solution // *Chem. Phys. Chem.* 2012. V. 13.

- P.1411-1414.
207. Zhang Y., Li B.M., Tian A.M., Wang W. Communication: Competition between  $\pi \cdots \pi$  interaction and halogen bond in solution: A combined  $^{13}\text{C}$  NMR and density functional theory study // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 141101-1 – 141101-4.
  208. Zhao Y. , Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.*, 2008, V.120. P. 215 -241.
  209. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester. England. John Wiley and Sons. 1999. P. 446.
  210. Kerestury G., Jalkovsky G. Alternative calculation of the vibrational potential energy distribution // *J. Mol. Struct.* 1971. V.10. P. 304 – 305.
  211. Kochikov I.V., Kuramshina G.M. A complex of programs for the force-field calculations of polyatomic molecules by the Tikhonov regularization method // *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2. Khimiya*. 1985. V. 26. P. 354 - 358.
  212. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Сенявин В.М., Ягола А.Г. Реализация комплекса программ для расчета силовых полей многоатомных молекул с использованием регуляризирующих алгоритмов на персональном компьютере IBM PC/AT // *Журн. физич. химии*. 1990. Т. 64. С. 3393 – 3395.
  213. Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M. *Inverse problems of vibrational spectroscopy*. – VSP. Utrecht. 1999.
  214. Сенявин В.М., Фекличев Е.Д., Захаров В.Н., Курамшина Г.М., Асланов Л.А. Спектральное и теоретическое исследование нанокристаллов кремния, стабилизированных органическими радикалами // *Координационная химия*. 2015. Т. 41. N.4. С.195 -202.
  215. Иванников П.В., Кузьменков А.В., Габельченко А.И., Асланов Л.А., Захаров В.Н. Цветная катодолуминесценция нанокремния, стабилизированного органическими лигандами. // *Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции* — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2014. с. 319-323.
  216. Иванников П.В., Кузьменков А.В., Габельченко А.И., Асланов Л.А., Захаров В.Н., Сенявин В.М. Исследование химии поверхности нанокремния методами инфракрасной и катодолуминесцентной спектроскопии // *Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции* — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2014. с. 119-123.

217. Zhuravlev L.T., Potapov V.V. Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2006. V. 80. No. 7. p. 1119. @ Pleiades Publishing, Inc. 2006.
218. Peng L., Qisui W., Xi L., Chaocan Z. Investigation of the water and OH groups on the surface of silica. // Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. V. 334. p.112.
219. Dowd A., Johansson B., Armstrong N., Ton-That C., Phillips M. Cathodoluminescence as a method of extracting detailed information from nanophotonics systems: a study of silicon nanocrystals. // Proc. of SPIE. 2006. V. 6038. 60380J.
220. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. Wien2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties // Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
221. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3868.
222. Aslanov L.A., Kudryavtsev I.K., Zakharov V.N., Kulatov E.T., Uspenskii Yu.A. Free-Standing 2D Silicone Nanocrystals Stabilized with Perfluorophenyl Ligands: Experiment and Ab Initio Research // Solid State Phenomena. 2015. V. 133-134. P. 575-578.
223. Spencer M.J.S., Bassett M.R., Morishita T., Snook I. K., Nakano H. Interactions between stacked layers of phenyl-modified silicene // New Journal of Physics 2013. V.15 P. 125018-1—125018-12 and references therein.
224. Li F., Lu R., Yao Q., Kan E., Liu Y., Wu H., Yuan Y., Xiao C., Deng K. Geometric and Electronic Structures as well as Thermodynamic stability of Hexyl-Modified Silicon Nanosheet // Journal of Physical Chemistry C. 2013. V.117. P.13283–13288.
225. Машкин П.В. Определение токсичности нанопрепаратов кремния с использованием фильтрующих двухстворчатых моллюсков // Proc. 2<sup>nd</sup> International symposium “Nanomaterials and Environment”. June 22-23. 2015. Moscow. с. 64-65.
226. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Захаров М.А., Яценко А.В. Способ получения стабилизированных кластеров кремния. // Патент РФ N 2415079. Опубл. 27.03.2011.
227. Kamyshny A., Ben-Ami K., Magdassi S., Zakharov V., Zakharov M., Aslanov L. Photoluminescent Silicon Nanocrystals (Quantum Dots): Synthesis and Properties // Proc. 13<sup>th</sup> ICSCS/83<sup>rd</sup> CSS Symposium. June14-19. 2009. N.Y. USA. P.243.
228. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Захаров М.А., Камышный А.Л., Магдасси Ш. Нанокремний: метод ограничения размеров // Тезисы доклада V Нац. Кристаллохим. Конф. 29 ноября – 4 декабря. 2009. Казань. С. 59.
229. Aslanov L.A., Zakharov V.N., Yatcenko A.V. Ionic Liquids for the nanosilicon systems //

- Proc. 5<sup>th</sup> Congress on Ionic Liquids. 2013. Algarve. Portugal. P. 27.
230. Фекличев Е.Д., Сенявин В.М., Захаров В.Н., Асланов Л.А., Рыбалтовский О.А. Спектральные свойства нанокремния в полимерных композитах, полученных в сверхкритическом CO<sub>2</sub> // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно- технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2014. с. 119-123.
231. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Савилов С.В. Способ получения нанокристаллического кремния // Патент РФ N 2471709. Оpubл. 10.01.2013.
232. Reichenbacher K., Süß H.I., Hulliger J. Fluorine in crystal engineering-"the little atom that could" // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 22 – 30.
233. Han L.J., Fan L.Y., Meng M., Wang X., Liu C. Y. Supramolecular assemblies of dimolybdenum transoids built by Mo<sub>2</sub>-enhanced perfluorophenyl-perfluorophenyl synthons // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 12832 - 12838.
234. Aslanov L.A., Kudryavtsev I.K., Zakharov V.N., Kulatov E.T., Uspenskii Y.A. Free-Standing Flat Silicene Nanocrystals Stabilised with Perfluorophenyl Ligands: Experiment and Ab Initio Research // Proc. Moscow International Symposium on Magnetism. MISM. 29 June – 3 July. 2014. P. 621.
235. Orekhov A.S., Savilov S.V., Zakharov V.N., Yatsenko A.V., Aslanov L.A. Freestanding flat silicon nanocrystals // // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно- технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 2014. с. 109-114.
236. Aslanov L.A., Zakharov V.N., Yatsenko A.V. Sandwich-like flat freestanding silicon Nanocrystals // Proc. 23rd Congress and General assembly of the IUCR. Aug. 5 -12. 2014. Montreal. Quebec. Canada. C945.
237. Aslanov L.A., Zakharov V.N., Yatsenko A.V. Sandwich-like flat freestanding silicon Nanocrystals //Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. 2014. V. 70. P. C945.
238. Асланов Л.А., Захаров В.Н., Яценко А.В. Образование плоских нанокристаллов кремния вследствие взаимодействия перфторфенильных лигандов // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: тезисы докладов. 6-10 окт. 2014. Казань. С. 102.



## **Благодарности.**

Данная работа была поддержана следующими грантами:

1. Федеральная целевая программа “Исследования и развитие Приоритетных направлений научного и технологического комплекса России в 2007-2012 “, лот No. 7 “Технологии создания мембран и каталитических систем, проект No. 2007-2-1.3-28-01-524”.
2. Грант РФФИ– Израильское министерство науки и технологии 06-03-72009-МНТИ\_a;
3. Грант РФФИ 11-03-01071a;
4. Грант РФФИ 15-03-06948a.
5. Программа развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Автор искренне благодарит научного руководителя д.х.н., проф. Асланова Леонида Александровича за внимание, постоянный интерес к работе и обсуждение полученных результатов.