

УДК 621.382

А.Н. Шмырева¹, д-р техн. наук, Н.Н. Мельниченко², канд. физ.-мат. наук

Фотоэлектрические свойства нанопористого кремния и оптоэлектронные сенсоры на его основе

Определены основные закономерности формирования пленок нанопористого кремния и управления его структурными и электронными свойствами за счет изменения размеров нанокристаллов и пористости, что позволило создать новые типы сенсоров физических, химических и биологических величин.

In the article basic trends of nanoporous silicon film formation and control of its structural and electronic properties were defined. This allow to create new types of physical, chemical and biological sensors.

Ключевые слова: нанопористый кремний, фотолюминесценция, фотоэлектрические свойства, фоточувствительность, химическое травление, адсорбция, относительная влажность, биохимический сенсор, биологический сенсор, оптоэлектронный сенсор.

Введение

Нанопористый кремний обладает целым рядом функциональных свойств: высокой адсорбционной способностью благодаря чрезвычайно развитой поверхности, управлением энергетического состояния поверхности путем изменения размеров нанокристаллов, воздушных пор, степени пористости, природой и составом межфазных границ. В настоящее время разработаны сенсоры для определения концентрации различных газов, спирта, влажности, биомолекул, токсических веществ на основе подавления фотолюминесценции нанопористого кремния, сенсоры интерференционного типа, а также с использованием термоакустических эффектов в пористом кремнии [1–15]. Однако мало изучены другие физико-химические эффекты нанопористого кремния, знание которых позволит создавать полипараметрические аналитические системы с целью повышения их точности, стабильности, быстродействия, достоверности определения концентрации различных веществ и обеспечения необходимого уровня безопасности здоровья человека и окружающей среды.

Целью данной работы является изучение оптических и фотоэлектрических свойств пленок нанопористого кремния и создание на его основе оптоэлектронных сенсоров различного назначения.

Фотоэлектрические свойства нанопористого кремния

Фотоэлектрические явления в слоях нанопористого кремния, который относится к полупроводниковым материалам, происходят в результате фотогенерации электронно-дырочных пар и процессов их последующего разделения и рекомбинации. Нанопористый кремний (НПК), в отличие от монокристаллического кремния, представляет собой сложную структуру, которая содержит распределенные определенным образом нанокристаллы кремния различных размеров в зависимости от технологии их выращивания, воздушные поры с развитой вглубь пленки поверхностью и межфазные области сложных соединений кремния. При этом адсорбционные процессы на поверхности пористого кремния при взаимодействии молекул различных веществ могут приводить к новым фотоэлектрическим эффектам. Нанокристаллы кремния размерами от единиц до десятков нанометров являются областями кремния не подвергнутыми растворению и окруженными продуктами электрохимических и химических реакций. При размерах кристаллов менее 15...20 нм начинают возникать квантово-размерные эффекты, приводящие к квантованию энергетического спектра носителей заряда, увеличению ширины запрещенной зоны до 1,7...3,4 эВ и к уменьшению диэлектрической проницаемости.

Установлено влияние размера нанокристалла на электрофизические и фотоэлектрические характеристики гетеропереходов [13]. Для образцов с толщиной пленки НПК в диапазоне 3...18 нм характерны нелинейные вольтамперные характеристики, причем с ростом толщины НПК в диапазоне 3...15 нм наблюдается рост сопротивления пленки и соответственно уменьшение тока при прямом смещении. Затем в интервале толщин 15...35 нм происходит уменьшение сопротивления пленок НПК, что обуславливает рост тока прямого смещения. Дальнейшее повышение толщины в интервале 35...45 нм приводит к уменьшению тока [4, 15]. Такое поведение проводимости гетероперехода связано со структурными изменениями пленки НПК, что подтверждается зависимостью спектров фотолюминесценции от толщины пленки НПК (рис.1).

Люкс-амперные характеристики полученных образцов имеют два участка: линейный и сублинейный, который практически выходит на насыщение при освещенности выше 10000 лк. Максимальная фоточувствительность характерна для образцов с толщиной нанослоя 15...18 нм (рис. 2), что согласуется с результатами эксперимента по фотолюминесценции (рис. 3). Для создания омических контактов использовались алюминий, индий, медь, титан-никель. Изменение барьерных свойств металлпористый кремний естественно отражалось на электрофизических характеристиках диодных структур. Высоким значением коэффициента выпрямления (500...650) обладали диодные структуры с индиевым контактом [7]. Следует отметить, что изменение состава травителя, а также концентрации раствора приводит к изменениям динамики роста слоя нанопористого кремния, уровня пористости, соотношения размеров нанокристаллов и пор, химического состава и профиля распределения основных примесей.

Слои нанопористого кремния, полученные как методом электрохимического травления, так и химического травления, проявляли фотолюминесцентные свойства, характерные для пористого кремния (ПК), – широкую полосу фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области диапазона с интенсивностью, достаточной для наблюдения ФЛ невооруженным глазом. Все образцы нанопористого кремния, полученные химическим методом, имели яркое свечение с максимумом в области $\lambda \sim 640$ нм, а образцы нанопористого кремния, полученные электрохимическим методом – с максимумом в области $\lambda \sim 700$ нм. При этом наблюдается зависимость интенсивности фотолюминесценции от размеров нанокристаллов (рис. 3).

Для дальнейших исследований по измеренным интенсивностям фотолюминесценции полученных пленок нанопористого кремния были определены оптимальный состав раствора и время травления для химической обработки.

Как отмечалось выше, при формировании пористого и нанопористого кремния на подложках монокристаллического кремния происходит изменение не только структурных свойств, что приводит к изменению ширины запрещенной зоны и появлению квантово-размерных эффектов, но и образование на поверхности новых соединений кремния с повышенным содержанием водорода и аморфного кремния. Такая сложная структура обуславливает появление новых электрофизических, фотоэлектрических, теплофизических, электро – и фотолюминесцентных свойств, что позволяет создавать

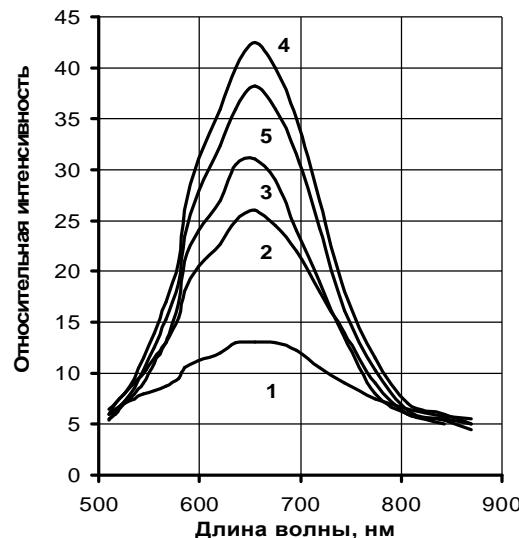


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок нанопористого кремния, полученного химическим методом, в зависимости от их толщины (1 – толщина 3 нм, 2 – 9 нм, 3 – 11 нм, 4 – 15 нм, 5 – 35 нм)

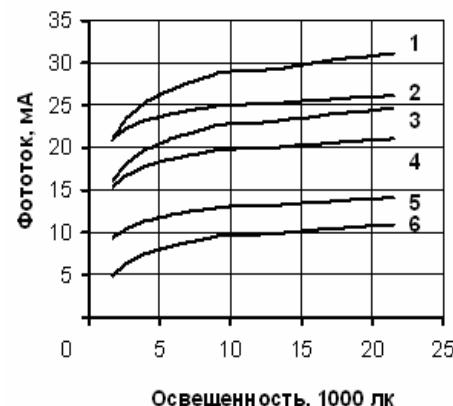


Рис. 2. Люкс-амперные характеристики пленок нанопористого кремния с различным размером нанокристаллов: 1 – 18 нм, 2 – 15 нм, 3 – 9 нм, 4 – 3 нм, 5 – 35 нм, 6 – 45 нм



Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции пленок нанопористого кремния от размеров нанокристаллов на длине волны 650 нм

новые типы полупроводниковых приборов, в частности, фотоприемники коротковолновой части спектра. Максимальная фоточувствительность в видимом диапазоне спектра 30...35 мА/лм характерна для пленок нанопористого кремния с размером нанокристаллов 15 нм, и она уменьшалась с ростом величины последних. В тоже время, максимальная чувствительность к ультрафиолетовому облучению получена для пленок НПК с размером нанокристаллов 20...25 нм [8–12].

Проведенные исследования свойств нанопористого кремния, полученного методом химической обработки монокристаллического кремния, подтвердили возможность получения стабильных характеристик этого многофункционального материала, их управляемость и создание высокочувствительных фотоприемников видимого и ультрафиолетового облучения, которые по своим параметрам превосходят известные аналоги.

Обычные кремниевые фотодиоды обладают фоточувствительностью в области 0,4...1,1 мкм с максимумом вблизи $\lambda=0,9$ мкм. Их слабая фоточувствительность в коротковолновой и особенно в УФ областях спектра связана с поглощением коротковолнового излучения вблизи поверхности кремния. Коэффициент поглощения в УФ области превышает 10^5 см⁻¹, поэтому большинство фотогенерированных носителей заряда рекомбинирует, не доходя до p-n перехода. Поверхностные дефекты, возникающие при обработке и окислении поверхности, а также при диффузии, определяют высокую скорость поверхностной рекомбинации. На уменьшении фоточувствительности в УФ области оказывается также и рост коэффициента отражения, зависящего не только от особенностей зонной структуры полупроводника, но и от качества обработки поверхности. Использование эффекта фотолюминесценции нанопористого кремния, в результате которого происходит преобразование ультрафиолетового облучения в видимый свет, позволило создать новый тип фотоприемника для коротковолновой части спектра [12–14].

Поверхностно-барьерные фотоприемники коротковолнового излучения на основе нанокристаллического кремния созданы методом ВЧ-магнетронного распыления с введением металлических наноструктурных кластеров. Полученные пленки кремниевых композитов обладают высокой фоточувствительностью, которая на порядок превосходит чувствительность аналогичных пленок в области спектра 250...650 нм [14]. На длине волны 280 нм она составляла 0,17 А/Вт.

Управление фоточувствительностью нанокристаллических пленок кремния с помощью ла-

зерной перекристаллизации [14] показывает возможность создания высокочувствительных сенсоров ультрафиолетового облучения, которые необходимы во многих сферах науки и техники, в том числе, биомедицине. Основные результаты по созданию и исследованию свойств нанокристаллического кремния нашли свое отражение в публикациях [4, 5, 8–16].

Управляемость фотолюминесцентных и антиотражающих свойств нанопористого кремния позволяет создавать фотоэлектрические гетероструктуры для эффективного преобразования энергии солнечной радиации во всем спектре.

Основным недостатком для применения ПК в оптоэлектронике является нестабильность его люминесцентных свойств и деградация люминесценции в процессе старения на воздухе. Результаты многих исследователей противоречивы и в основном относятся к ПК, полученному электролитическим травлением [1, 2]. Нами были проведены исследования деградации сигнала ФЛ пленок НПК, полученного химическим методом, на протяжении 60 месяцев. Относительные изменения интенсивности ФЛ оценивались по изменениям интенсивности в максимуме. В процессе старения при возбуждении светом с $\lambda=337$ нм интенсивность ФЛ через неделю возрастала в 1,5 раза, что обусловлено более качественной пассивацией поверхности наноструктур окислительным слоем, а потом оставалась неизменной в течение 60 месяцев.

Установлено, что изменение степени разбавленности раствора, так и времени травления приводит к формированию различной структуры нанопористого кремния, что отражается на его фоточувствительности [16].

Перспективным представляется применение нанопористого кремния в качестве рабочего элемента биохимических и биологических сенсоров. Это стало особенно актуальным после того, как было показано, что пористый кремний является биосовместимым материалом.

Адсорбционные свойства

Управление структурными и электронными свойствами нанопористого кремния за счет изменения размеров нанокристаллов и пористости позволило изменять селективность и чувствительность поверхности НПК к различным газовым средам (оксиды азота, углерода, пары органических веществ) [2, 6, 7].

Полученные результаты объясняются особенностями морфологии поверхности после химической модификации. Эти особенности, прежде всего, заключаются в существовании наноструктурированности поверхности монокристалли-

ческого кремния двух типов: наноструктурированности порядка 30...40 нм и наноструктурированности до 20 нм. Последнее приводит к изменению поверхностного потенциала элементов поверхности, которые находятся в разном морфологическом окружении, а, следовательно, и к изменению условий адсорбции молекул окружающей газовой среды.

Изучение влияния адсорбции молекул газовой среды на свойства материала с квантово-размерными эффектами и развитой поверхностью позволяет расширить круг исследуемых свойств полупроводниковых материалов с целью создания на их основе газовых сенсоров с селективностью к определенным газам путем управления наноструктурными свойствами. При адсорбции газовых молекул происходит изменение молекулярных структур адсорбента и адсорбата, образование непосредственной связи или локальное взаимодействие между центрами адсорбции и адсорбатом. При низкой степени заполнения поверхности доминирующую роль играют внутримолекулярные изменения адсорбата, а при высоких степенях заполнения и при полимолекулярной адсорбции определяющее значение имеет межмолекулярное взаимодействие в адсорбированной пленке.

Твердотельные адсорбенты в зависимости от их природы и технологии получения могут содержать поры различных размеров и морфологии. Пористый кремний можно условно разделить на нанопористый (диаметр пор менее 20 нм), для которого характерна моно- и полимолекулярная адсорбция; микропористый кремний (диаметр пор до 50 нм), для которого характерным механизмом адсорбции является капиллярная конденсация; мезопористый (диаметр пор до 100 нм) и макропористый кремний (диаметр пор свыше 100 нм), который по адсорбционным характеристикам мало отличается от непористого кремния с той разницей, что имеет развитую поверхность с различной степенью смачиваемости в зависимости от структуры подложки и режимов получения пористого кремния. Наличие у молекулы воды большого дипольного момента, который увеличивает суммарную энергию взаимодействия с пористым кремнием, позволяет пре-небречь процессом адсорбции газовых молекул, входящих в состав воздуха. Молекула воды обладает малыми значениями кинетического диаметра 0,264 нм и площади адсорбции 0,125 нм², но аномально высокой величиной диэлектрической проницаемости $\epsilon=81$, что и приводит к существенному изменению эффективной диэлектрической проницаемости пористого кремния при адсорбции водяного пара. Поэтому в основном

исследуют датчики влажности емкостного типа, в которых слой пористого кремния получен методом электрохимической обработки.

В нашем случае исследовалось изменение проводимости нанопористого кремния от относительной влажности с помощью солевого генератора (закрытые объемы с пересыщенными растворами солей LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl и KCl) в пределах 12...85 %. Зависимости сопротивления пленок НПК, сформированных на подложках из монокристаллического и металлургического кремния, от относительной влажности, представлены на рис. 4, 5.

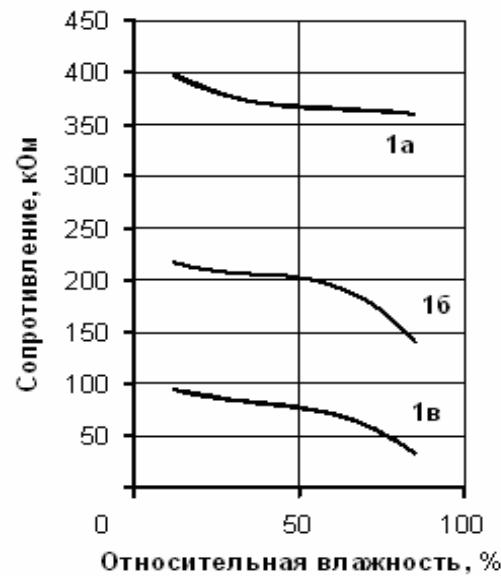


Рис. 4. Зависимость сопротивления пленки НПК (подложка—монокристаллический кремний) от относительной влажности

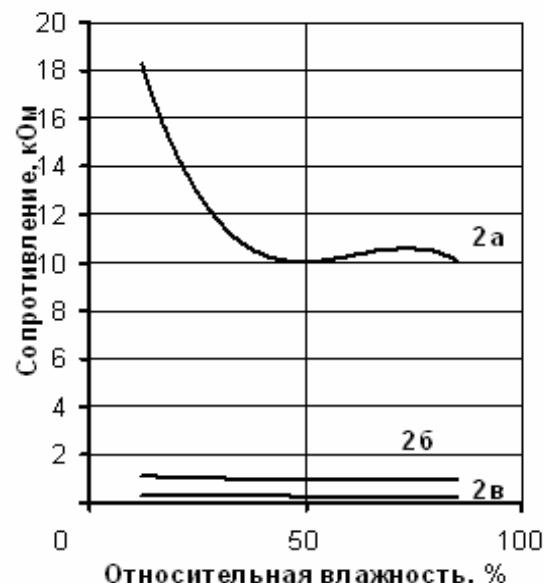


Рис. 5. Зависимость сопротивления пленки НПК (подложка—металлургический кремний) от относительной влажности

Исследования влагочувствительности НПК показали достаточно высокую гидрофильность поверхности у образца, сформированного на металлургическом кремнии, которая зависит от времени и состава травителя. НПК, изготовленный на подложке из монокристаллического кремния, обладает повышенной влагочувствительностью в диапазоне 60...85 % относительной влажности при формировании в разбавленных растворах травителей (образцы 1б, 1в), т. е. с размерами пор более 20 нм. В то же время повышенная влагочувствительность в области менее 40 % относительной влажности характерна для образцов с размерами пор менее 10 нм, что наблюдается при формировании НПК на подложках монокристаллического кремния в концентрированных травителях (образец 1а) и на подложках металлургического кремния в разбавленных растворах (образец 2в). Нанопористый кремний представляет собой фрактальную сеть нанокристаллитов, между которыми существуют внутренние энергетические барьеры. Адсорбция молекул воды на поверхности нанопористого кремния изменяет сложный механизм проводимости электронов в структуре нанопористого кремния. Адсорбция полярных молекул воды может привести к снижению потенциальных барьеров, повышению подвижности носителей заряда и проводимости. Кроме того, в зависимости от условий формирования и типа структуры подложки поверхность нанопористого кремния может быть гидрофильной или гидрофобной. Пары воды могут влиять на проводимость гидрофобного НПК только при высоком уровне влажности, что и наблюдается на зависимостях для НПК, сформированных на монокристаллическом кремнии (рис. 4). Приведенные результаты исследований наглядно демонстрируют управление функциональными свойствами пористого и нанопористого кремния путем контролируемого изменения параметров технологического процесса, который отличается простотой, малой трудоемкостью и нулевыми энергозатратами.

Оптоэлектронные биосенсоры

Перспективным представляется применение пористого кремния в качестве рабочего элемента биохимических и биологических сенсоров. Гашение ФЛ инициируется частицами, сорбированными из внешней среды, которые деформируют распределение поверхностного потенциала, что ведет к перераспределению электронов и изменению люминесцентных свойств, так как изменяются переходы между уровнями в квантовых ямах.

Биосенсоры на НПК могут быть также использованы для определения специфических биологических загрязнителей, т. е. белковых компонентов, полисахаридов, клеток, используемых в процессе биотехнологического синтеза, части их мембран, и прочие антигены.

Иммунный комплекс захватывает протон с поверхности НПК. И помимо захватывания протона иммунным комплексом, он еще может блокировать рекомбинационные центры на поверхности НПК. Интенсивность ФЛ НПК изменяется при образовании специфическими антителами, иммобилизованными на его поверхности, комплекса с гаптенами, но это наблюдается лишь при больших концентрациях гаптенов в анализируемом растворе. Однако в известных сенсорах использовался пористый кремний, полученный методом электрохимического травления, для которого характерна временная нестабильность фотолюминесценции, что и ограничивало их применение на практике.

Проведенные нами исследования временной стабильности фотолюминесценции нанопористого кремния, полученного химическим методом, показали неизменность характеристик в течение пяти лет, что позволило создать ряд микрэлектронных биосенсоров для определения концентрации лейкоза, молекулярных загрязнений и ионов тяжелых металлов с использованием оптических и фотоэлектрических свойств нанопористого кремния.

Для исследования изменения фотолюминесцентных свойств нанопористого кремния выбрана молекула лейкоза. Конструкция макета фотолюминесцентного датчика биологических веществ и молекулярных загрязнений на НПК включает в себя источник ультрафиолетового облучения 1 с длиной волны излучения 350 нм, два фотоприемника 2, 3 на основе монокристаллического кремния, расположенных под углом 20...25° по отношению к плоскости пластины со слоем пористого кремния 4, и фотоприемник 5 для измерения падающего ультрафиолетового облучения (рис. 6). При адсорбции биомолекул уменьшается интенсивность фотолюминесценции и значение выходного напряжения фотоприемников, которые соединены последовательно.

Применение двух фотоприемников для регистрации фотолюминесценции повышает чувствительность и уменьшает влияние побочных факторов. С целью учета возможного изменения падающего ультрафиолетового облучения применен фотоприемник 5, а выходной сигнал для измерения уровня загрязнений оптических поверхностей или концентрации биологического вещества

ва представляет собой отношение выходного сигнала, снимаемого с фотоприемников 2 и 3, к выходному сигналу фотоприемника 5. Фотоприемники представляют собой диодные $n-p-p^+$ структуры, которые работают в фотогенераторном режиме, т. е. измеряется значение фото-ЭДС.

Данная конструкция относится к сенсорным системам дифференциального типа, что позволяет определять молекулярные загрязнения оптических систем. С помощью этого датчика была снята зависимость изменения выходного напряжения от концентрации лейкоза (рис. 7). На поверхность нанопористого кремния в измерительном канале на-

несена пленка антигена (белок эретровируса) и антитела (позитивная сыворотка), между которыми происходит иммунная реакция.

Для изучения образования иммунного комплекса использовался и оптоэлектронный датчик состоящий из светодиода, фотоприемника, оптического фильтра и оптической среды с иммунным комплексом. Установлено, что образование иммунного комплекса приводит к изменению спектра оптического пропускания, который зависит и от степени концентрации определяемого вещества (рис. 8).

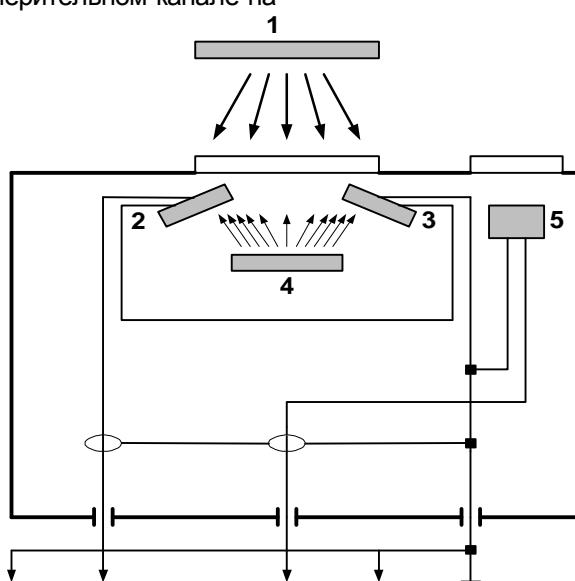


Рис. 6. Конструкция фотолюминесцентного биосенсора: 1 – источник УФ излучения; 2, 3 – фотоприемники измерительного канала; 4 – пластина со слоем нанопористого кремния; 5 – фотоприемник калибровки по уровню УФ излучения

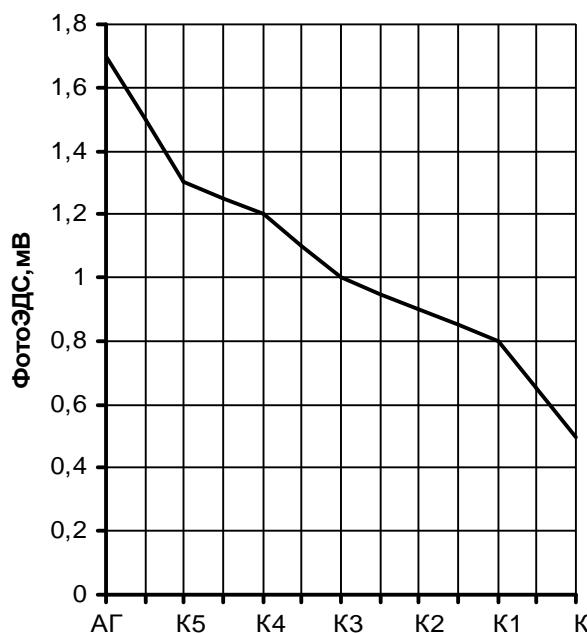


Рис. 7. Зависимость фото-ЭДС от концентрации антитела (АТ) при образовании иммунного комплекса: К – АГ+АТ, К1 – АГ+АТ(1:10), К2 – АГ+АТ(1:50), К3 – АГ+АТ(1:100), К4 – АГ+АТ(1:1000), К5 – АГ+АТ(1:5000)

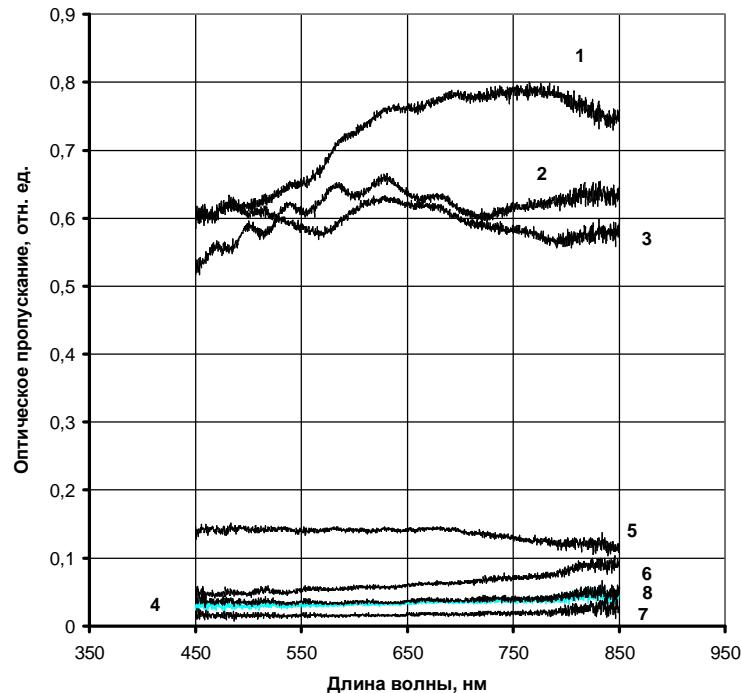


Рис. 8. Спектры оптического пропускания антигена (АГ), антитела (АТ), иммунного комплекса при различной концентрации АТ: 1 – АГ; 2 – АТ; 3 – АГ+АТ; 4 – АГ+АТ(1:10); 5 – АГ+АТ(1:50); 6 – АГ+АТ(1:100); 7 – АГ+АТ(1:1000); 8 – АГ+АТ(1:5000)

Как следует из рис. 8 наиболее информативными областями спектра для определения концентрации лейкоза являются диапазоны 570...600 нм и 800...850 нм.

Таким образом, интегральный полипараметрический оптический сенсор для определения концентрации биологических веществ на основе образования иммунного комплекса состоит из оптоэлектронных элементов, основанных на определении изменений оптического пропускания, а также фотолюминесценции и фотопроводимости нанопористого кремния.

При определении концентрации лейкоза методом разбалансировки моста, где чувствительным элементом являлся образец НПК измерительного канала, было установлено, что предложенный метод обеспечивает измерение малых концентраций лейкоза 10^{-8} М/л, которые очень трудно определить другими известными методами.

Выводы

Определены основные закономерности формирования пленок нанопористого кремния и управления его структурными и электронными свойствами за счет изменения размеров нанокристаллов и пористости, что позволило создать новые типы сенсоров физических, химических и биологических величин:

1. Поверхностно-барьерные фотоприемники коротковолнового излучения на основе нанокри-

сталического кремния с введением металлическихnanoструктурных кластеров, обладающие высокой фоточувствительностью, которая на порядок превосходит чувствительность аналогичных пленок в области спектра 250...650 нм (на длине волны 280 нм она составляла 0,17 А/Вт).

2. Селективные и чувствительные газоанализаторы (оксиды азота, углерода, пары органических веществ).

3. Сенсоры относительной влажности.

4. Биосенсоры для определения концентрации токсических веществ (на примере лейкоза) с пределом обнаружения 10^{-8} М/л и временем анализа менее 10 мин, что выгодно отличает их от известных аналогов.

Литература

1. Лабунов В.А., Бондаренко В.Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1978. – 48 с.
2. Сеевичников С.В., Саченко А.В., Сукач Г.А. и др. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение (обзор) // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1994. – № 27. – С. 3–29.
3. Baratto C., Faglia G., Comini E., Sberveglieri G., Taroni A., La Ferrara V., Quercia L., Francia G. A novel porous silicon sensor for detection of

- sub-ppm NO₂ concentrations // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – № 77. – Р. 62–66.
4. Шмырева А.Н., Мельниченко Н.Н. Сенсорные системы с применением нанопористого кремния // Электроника и связь. Тематический выпуск «Проблемы электроники». – 2006. – Ч. 1. – С. 17–22.
 5. Makara V.A., Melnichenko M.M., Svezhentsova K.V., Khomenkova L.Yu., Shmyryeva O.M. Structure and luminescence study of nanoporous silicon layers with high internal surface // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2003. – Vol.6, № 4. – Р. 492–495.
 6. Скришевський В.А. Генераційно-рекомбінаційні процеси в гетероструктурах з тонкими шарами поруватого кремнію та оксиду кремнію: Дис. ... д-р фіз.-мат. наук: 01.04.10. – К., 2001. – 298 с.
 7. Стародуб Н.Ф., Стародуб В.М. Биосенсоры на основе фотолюминесценции пористого кремния. Применение для мониторинга окружающей среды // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2005. – № 1. – С. 63–74.
 8. Shmyryeva A.N., Semikina T.V. Porous silicon in solar cells technology // Journal Renewable Energy. – 1998. – Vol.15. – Р. 479–482.
 9. Shmyryeva A.N., Semikina T.V. Пористый кремний в технологии фотопреобразователей // Book of Abstracts of Second Russian Conference of material researching and physical-chemical technology basis for preparing doping silicon crystal («Silicon-2000»). – Moscow (Russia), 2000. – Р. 376–377.
 10. Шмырева А.Н., Аллатов А.П., Новак П. Фотоэлектрические преобразователи на основе пористого кремния // Первая украинская конференция по перспективным космическим исследованиям. – Киев (Украина), 2001. – С. 47.
 11. Shmyryeva A.N. et.al. Solar Cells Based on Porous Silicon // Proc. of the 17 th European Photovoltaic Solar Energy Conference. – Munich (Germany), 2001. – VA2.40. – Р. 140.
 12. Смертенко П.С., Шмырева А.Н., Наумов В.В. Фотоэлектрические изотипные переходы на пористом кремнии // Proc. of the PV in Europe from PV Technology to Energy Solutions. – Rome (Italy), 2002. – Р. 148.
 13. Luchenko A.I., Melnichenko M.M., Svezhentsova K.V., Shmyryeva O.M. Complex studies of properties of nanostructured silicon // Proc. of SPIE. – 2006. – Vol. 6327, № 16. – Р. 1–11.
 14. Shmyryeva A.N., Shembel E.M. Nano – crystalline silicon for biomedical intellectual sensor systems // Bionanotechnology. – Florida: Taylor and Francis Group, 2007. – Р. 644.
 15. Kulik S.P., Melnichenko M.M., Svezhentsova K.V., Shmyryeva O.M. Investigation of the nanostructured Surface of single- crystal silicon by the method of scanning tunnel spectroscopy // Modern Research and Educational Topics in Microscopy. Number 3 of the Microscopy book series. Spain: FORMATEX, 2007. – Vol.2. – Р. 550–559.
 16. Білік Т.Ю., Шмирева О.М., Шмірьова Л.М. Взаємозв'язок електрофізичних властивостей нанопористого кремнію з умовами його отримання // Электроника и связь. Тематический выпуск «Проблемы электроники». – 2008. – № 1–2. – С. 30–35.

¹Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

²Киевский национальный университет
им. Т.Г Шевченко

Поступила в редакцию 14 июля 2009 г.