

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

PACS: 07.07.DF, 73.40.QV, 78.55.MB

УДК: 537.219, 535.36, 535.37

ГАЗОВА ЧУТЛИВІСТЬ СТРУКТУР З ШАРОМ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ, МОДИФІКОВАНОГО МЕТАЛОМ

*А. А. Євтух¹, Т. І. Горбанюк¹, Д. Данилюк^{1,2}, В. Г. Литовченко¹, В. С. Солнцев¹,
Г. В. Кузнецов², В. А. Скришевський², Г. І. Циганова²*

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, Київ, 03028, Україна, тел. 525-38-52, факс 525 83 42, E-mail: evtukh@rambler.ru

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, радіофізичний факультет,
вул. Володимирська 64, Київ, 01033, Україна, тел. 526-05-82, E-mail: skrysh@univ.kiev.ua

Анотація

ГАЗОВА ЧУТЛИВІСТЬ СТРУКТУР З ШАРОМ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ, МОДИФІКОВАНОГО МЕТАЛОМ

*А. А. Євтух, Т. І. Горбанюк, Д. Данилюк, В. Г. Литовченко, В. С. Солнцев,
Г. В. Кузнецов, В. А. Скришевський, Г. І. Циганова*

Проведені дослідження морфології поверхні, електрофізичних характеристик та газової чутливості структур метал-кремній з поверхневим шаром пористого кремнію, модифікованого платиною і міддю.

Показано, що механізм адсорбції сірководню в структурах з шарами нанопористого кремнію, заповненими міддю, полягає у хімічній взаємодії молекул сірководню з атомами міді та утворенні нової фази CuS, яка і приводить до зміни бар'єру Шоттки метал-кремній. Відновлення таких структур можливо за рахунок прогріву в 50% суміші Ag та H₂ при температурі до 300°C. Встановлено, що застосування тонких шарів нанопористого кремнію, заповненого міддю, призводить до підсилення адсорбоелектричних ефектів в Al — PS(Cu) — Si структурах. Досліджено зв'язок між морфологією, хімічним складом нанопористого кремнію та чутливістю Шоттки структур до сірководню. Встановлено механізм підсилення адсорбції молекул воднемістких газів, зокрема сірководню.

У випадку структур з шарами пористого кремнію, модифікованого платиною, механізм газової чутливості визначається наявністю проміжного поруватого шару, каталітично активного металу (Pt), типом провідності кремнієвої підкладки і параметрами адсорбованих молекул. Встановлено, що збільшення товщини проміжного поруватого шару обумовлює зростання газової чутливості поверхнево-бар'єрних структур. Визначено вплив на газову чутливість складу газового середовища (насичені пари води та ацетон), технології виготовлення та режиму роботи поверхнево-бар'єрних структур.

Ключові слова: газові сенсори, газова чутливість, пористий кремній, мідь, платина, бар'єр Шоттки, сірководень, ацетон

Abstract

GAS SENSITIVITY OF THE STRUCTURES WITH POROUS SILICON LAYER MODIFIED BY METAL

A. A. Evtukh, T. I. Gorbanyuk, D. Danilyuk, V. G. Litovchenko, V. S. Solntsev, G. V. Kuznetsov, V. A. Skryshevsky, G. I. Tsyganova

The researches of a surface morphology, electrophysical characteristics and gas sensitivity of the metal-silicon structures with a surface layer of the porous silicon modified by platinum and copper were carried out.

It was shown, that the mechanism of hydrogen sulphide adsorption in structures with layers of nanoporous silicon filled by copper consists in chemical interaction of hydrogen sulphide molecules with copper atoms and formation of the new phase CuS which leads to change of the metal-silicon Schottky barrier. Restoration of such structures it is possible due to warming up in 50 % Ar and H₂ mixture at temperature up to 300°C. It was established, that application of thin layers of nanoporous silicon filled by copper leads to strengthening adsorption-electrical effects in Al-PS (Cu)-Si structures. The connection between morphology, a chemical compound of nanoporous silicon and sensitivity of Schottky structures to hydrogen sulphide were investigated. The mechanism of adsorption strengthening of the hydrogen-containing gas molecules, in particular, hydrogen sulphide was established.

In case of structures with layers of porous silicon modified by platinum the mechanism of gas sensitivity is determined by presence of an intermediate porous layer, catalytically active metal (Pt), type of silicon substrate conductivity and parameters of the adsorbed molecules. It was established, that the increase in thickness of the intermediate porous layer causes the increase in gas sensitivity of the surface-barrier structures. The influence on the structure gas sensitivity of the gas environment (the sated vapors and acetone), manufacturing techniques and an operating mode of the surface-barrier structures was determined.

Keywords: gas sensors, gas sensitivity, porous silicon, copper, platinum, Schottky barrier, hydrogen sulphide, acetone

Аннотация

ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СТРУКТУР СО СЛОЕМ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛОМ

А. А. Евтух, Т. И. Горбаныук, Д. Данилюк, В. Г. Литовченко, В. С. Солнцев, Г. В. Кузнецов, В. А. Скришевский, Г. И. Цыганова

Проведены исследования морфологии поверхности, электрофизических характеристик и газовой чувствительности структур металл-кремний с поверхностным слоем пористого кремния, модифицированного платиной и медью.

Показано, что механизм адсорбции сероводорода в структурах со слоями нанопористого кремния заполненными медью заключается в химическом взаимодействии молекул сероводорода с атомами меди и образовании новой фазы CuS, которая и приводит к изменению барьера Шоттки металл-кремний. Восстановление таких структур возможно за счет прогрева в 50% смеси Ar и H₂ при температуре до 300°C. Установлено, что применение тонких слоев нанопористого кремния заполненного медью приводит к усилению адсорбоэлектрических эффектов в Al-PS(Cu)-Si структурах. Исследована связь между морфологией, химическим составом нанопористого кремния и чувствительностью Шоттки структур к сероводороду. Установлен механизм усиления адсорбции молекул водородсодержащих газов, в частности, сероводорода.

В случае структур со слоями пористого кремния модифицированного платиной механизм газовой чувствительности определяется наличием промежуточного пористого слоя, каталитически активного металла (Pt), типом проводимости кремниевой подложки и пара-

метрами адсорбированных молекул. Установлено, что увеличение толщины промежуточного пористого слоя обуславливает увеличение газовой чувствительности поверхностно-барьерных структур. Определено влияние на газовую чувствительность состава газовой среды (насыщенные пары и ацетон), технологии изготовления и режима работы поверхностно-барьерных структур.

Ключевые слова: газовые сенсоры, газовая чувствительность, пористый кремний, медь, платина, барьер Шоттки, сероводород, ацетон

Вступ

Контроль навколишнього середовища, детектування та визначення низьких концентрацій екологічно шкідливих газів є важливою науково-технічною задачею. Для вирішення цієї задачі необхідна реєстрація витоку екологічно шкідливих газів в навколишнє середовище під час багатьох технологічних процесів таких як видобуток та переробка нафти, газу, зберігання та переробка продуктів на харчових підприємствах та ін. Це в свою чергу підвищить техніку безпеки та умови праці людей. Одним з таких газів є сірководень.

Відомо, що пористий кремній (ПК) є перспективним матеріалом для створення адсорбційно активних структур на його основі [1-3]. Цьому сприяє велика питома площа поверхні ПК ($200\text{--}500\text{ м}^2/\text{см}^3$) і його висока хімічна активність, яка підсилює адсорбційні властивості даних структур. Але існують деякі проблеми, які перешкоджають широкому використанню нанопористого кремнію в газових сенсорах. Це, по-перше, значна нестабільність електрофізичних параметрів шаруватих напівпровідникових структур на основі пористого кремнію, яка пов'язана з електронними процесами, що протікають на поверхневих станах пористого кремнію при адсорбції газових молекул. По-друге, це зміна фізичних властивостей шару пористого кремнію з часом внаслідок процесів старіння. Головним чином змінюється хімічний склад та морфологія поверхні пористого кремнію.

Введення металів або оксидів металів в пори пористих матеріалів суттєво змінює їх фізичні та хімічні властивості [4-6], в результаті чого формується новий матеріал, так званий мезопористий композит. Оскільки пори в пористих твердих тілах відкриті для повітря, то в таких мезопористих композитах відбувається як взаємодія між стінками пор і частинками, так і між вільною поверхнею частинок в порах і оточуючим газовим середовищем. Наноструктуровані мезопористі матеріали є перспективними

для розробки каталітичних систем. Селективне осадження каталітично-активних металів в пори значно збільшує площу поверхні, покриту каталізатором, що обумовлює збільшення чутливості газових сенсорів [7].

В даній роботі для покращення параметрів газочувливих структур з шаром пористого кремнію пропонується введення металу в ПК. Приводяться результати досліджень адсорбційної активності шаруватих напівпровідникових структур метал-діелектрик-напівпровідник на основі плівок нанопористого кремнію модифікованих міддю або платиною. В рамках даної роботи розроблено технологію формування газочувливих структур, досліджено морфологію поверхні та хімічний склад нанопористого кремнію заповненого металом, вивчено вплив різних газів на вольт-амперні та кінетичні характеристики зразків і запропоновані фізичні механізми явищ, що спостерігалися.

Експеримент

В роботі використовувались підкладки кремнію р-типу, леговані бором з концентрацією $N_p = (2\text{--}3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Товщина пластин — 300 мкм, орієнтація поверхні — (100).

Модифікація пористого кремнію міддю

Зразки пористого кремнію отримували методом електрохімічного травлення монокристалічних пластин кремнію при густині струму $j=5\text{ мА}/\text{см}^2$. Використовувався розчин плавикової кислоти HF(48%) та етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в співвідношенні 4:1. Товщина шарів ПК складала 5 мкм, а пористість 65 — 70 %. Після виготовлення шари пористого кремнію були промиті в деіонізованій воді та просушені в потоці Ar. Мідь була осаджена методом електрохімічного осадження електролізом з водного розчину 0,5 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в HF та $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:2:20). Отримані зразки були промиті в деіонізованій воді

та просушені в потоці Ar. Металічні алюмінієві електроди товщиною 0,5 мкм були нанесені термічним випаровуванням в вакуумі через металічні маски. Дослідження адсорбційних характеристик проводилось в вакуумній камері. Використовувався тестовий H_2S 100 ppm, а газом-носієм був азот (N_2). Чутливість діодної Шоткі структури Al — PS(Cu) — Si (Рис.1а) до сірководню визначали при вимірюванні ВАХ.

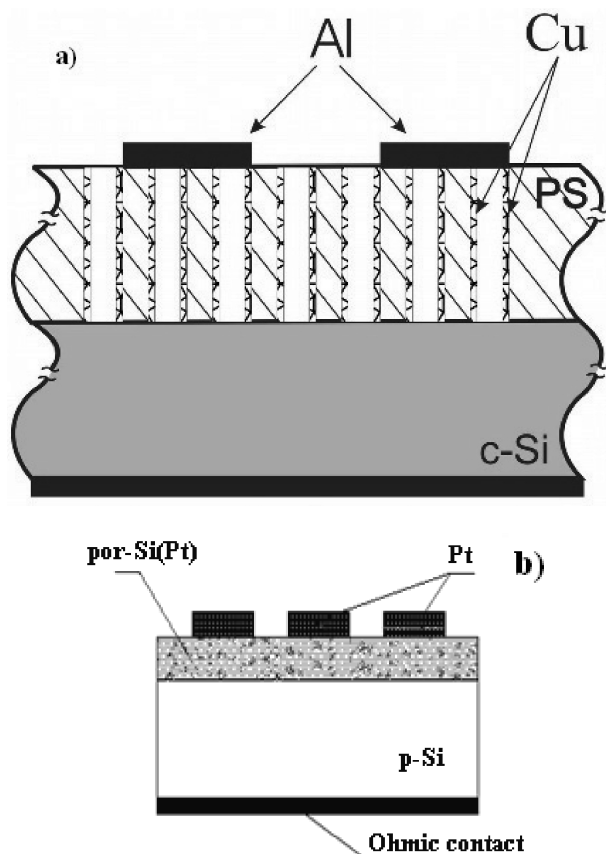


Рис.1. Схематичне зображення досліджуваних структур Al—PS(Cu)-Si (а) та Pt-PS(Pt)-pSi(б)

На Рис.2 схематично представлений процес електрохімічного осадження міді в нанопористу матрицю кремнію та основні хімічні реакції, які відбуваються. Особливістю є те, що одночасно з осадженням міді в пори відбувається незначне окислення ПК, якого достатньо для стабілізації властивостей пористого шару і виключає потребу в додатковому його окисленні. Мікрофотографія поверхні ПК, зроблена за допомогою оптичного мікроскопа при збільшенні 600 раз, представлена на рис.3а. Видно, що розміри кластерів міді знаходяться в інтервалах 0,1-0,2 мкм та 0,5-1,2 мкм. Подальше дослідження мікроструктури кластерів міді за допомогою скануючої електронної мікроскопії та

атомно силової мікроскопії (рис.3 б,д) показує, що кластери міді складаються з ще менших частинок розміром 30-50 нм.

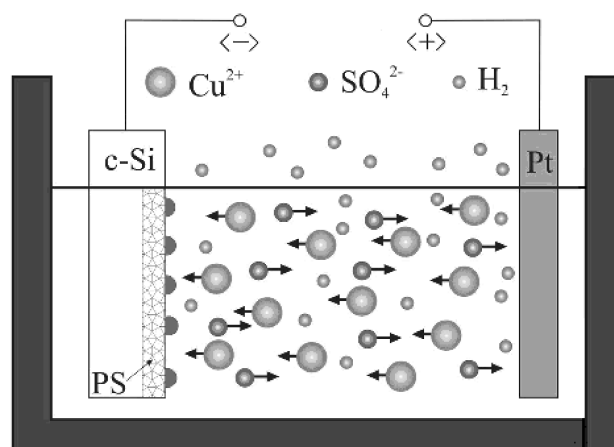


Рис.2. Електрохімічне осадження міді в пори ПК

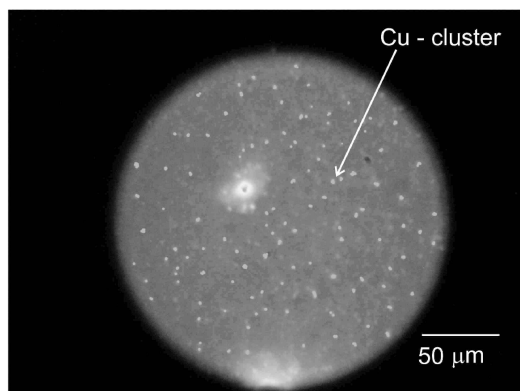
Розподіл міді по товщині шару PS(Cu) досліджувався за допомогою мас спектроскопії вторинних іонів (МСБІ). Показано (Рис.4а), що концентрація міді монотонно спадає в глибину пор.

Модифікація пористого кремнію платиною

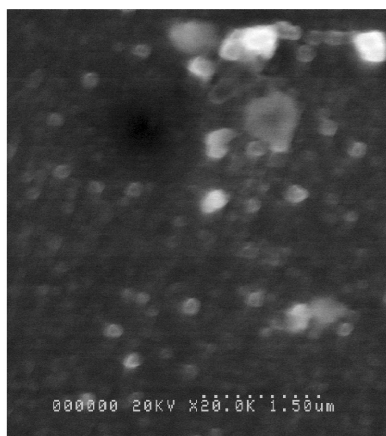
В даній роботі досліджувались також газова чутливість і електрофізичні характеристики контактних структур Pt — PS(Pt)-Si. Шар PS(Pt) отримували методом хімічного осадження металу із електролітів на основі плавикової кислоти, що дає змогу одночасного поєднання процесів електролітичного осаджування та травлення поверхні напівпровідника.

Хімічне осадження каталітично активної Pt обумовлює формування поруватого шару з розвинutoю поверхнею, що важливо для створення газових сенсорів [8-10]. Досліджені процеси газової чутливості контактних структур метал-кремній з поверхневим шаром, легованим платиною, до різних газових середовищ (ацетон, вода, атмосфера повітря) та різних зовнішніх умов (температура, частота струму).

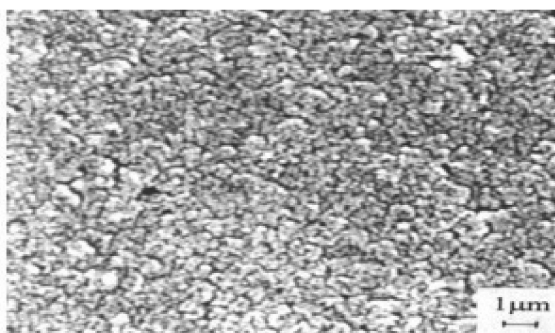
Структура досліджуваних зразків зображена на рис.1б. Власний оксид кремнію видалявся в водному розчині $NF_3:H_2O=4:1$. Після видалення оксидного шару поверхня кремнієвої підкладки оброблялась в електроліті для хімічного осадження платини, отриманому розчиненням хлорплатинату натрію в розбавленій плавиковій кислоті. Основні стадії приготування електроліту:



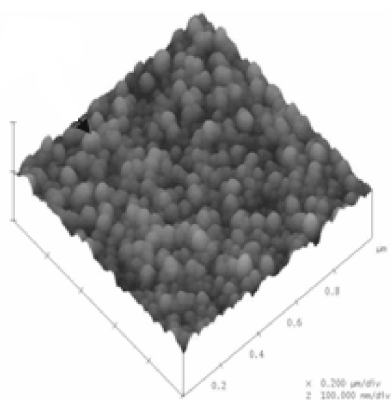
a)



b)



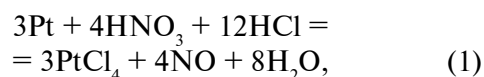
c)



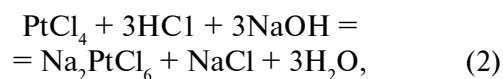
d)

Рис. 3. Морфологія поверхні структур Al–PS(Cu)–Si (a,b,d) та Pt-PS(Pt)-pSi (c) (a- зображення оптичного мікроскопу; b,c- зображення скануючого електронного мікроскопу; d- зображення атомного силового мікроскопу)

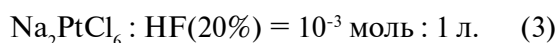
отримання хлористої платини розчиненням Pt в суміші HNO₃ та HCl:



отримання хлорплатинату натрію:



приготування розчину оптимальної концентрації для осадження платини:



Всі розчини приготовлені з реагентів високого ступеню чистоти і бідистильованої води. Час хімічної обробки кремнієвої поверхні склав 1-60 хв. Тестові структури виготовлялись без попередньої обробки в електроліті (t=0). Контактні площадки діаметром 1 мм і товщиною 0,1-0,2 мкм отримували методом термічного напилення платини в вакуумі 10⁻⁵ Па. На зворотній стороні зразків попередньо створювався нікелевий омічний контакт.

Аналіз структури поверхні кремнієвої підкладки методом растрової електронної спектроскопії показує, що обробка в вибраному електроліті обумовлює осадження платини на поверхню кремнію з утворенням зародків Pt, які діють як центри обміну заряду і ініціюють процес подальшого хімічного покриття металом. При збільшенні часу осадження платини процес утворення зародків прогресує, помітним стає зростання нерівності рельєфу кремнію (Рис.3с). При тривалості хімічної обробки 30-60хв. гранульовані зерна зародків мають розміри до ~100нм. При такій же тривалості обробки в розчині HF (20%) без наявності солі Pt поверхнева нерівність кремнію не перевищує 1нм. Отримані методом Оже-електронної спектроскопії профілі розподілу елементів в структурах Pt-Si при різній тривалості хімічної обробки показані на Рис.4,b,c.

Результати та обговорення

Пористого кремній, модифікований міддю

На рис. 5 показана зміна ВАХ діодної Шотткі структури Al — PS(Cu) — Si під впливом сірководню концентрацією 25 ppm в атмосфері азоту. Спостерігається зменшення величини струму як в прямому, так і в зворотному напрямках при дії сірководню в порівнянні з впливом на струк-

туру повітря чи азоту. Кінетика зміни струму зворотної вітки Шотткі структур при напуску сірководню та відкачці показана на рис.6а. Як видно з рис.6а, структура швидко (декілька хвилин) реагує на дію сірководню, а напуск азоту приводить до відновлення рівня струму.

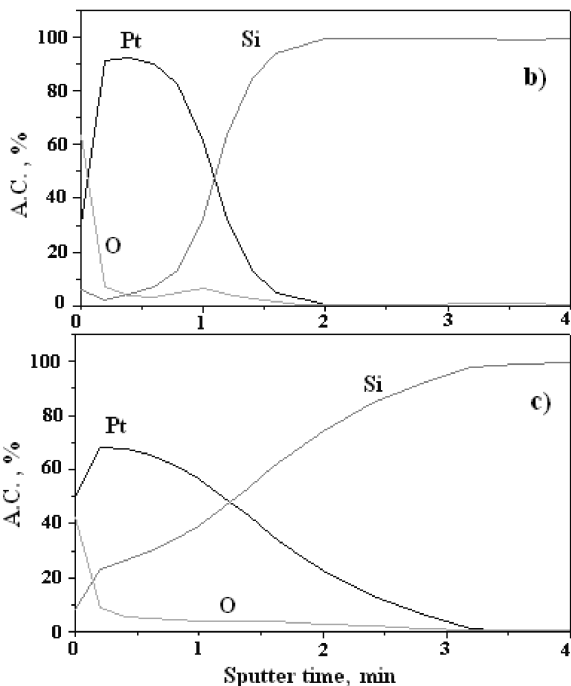
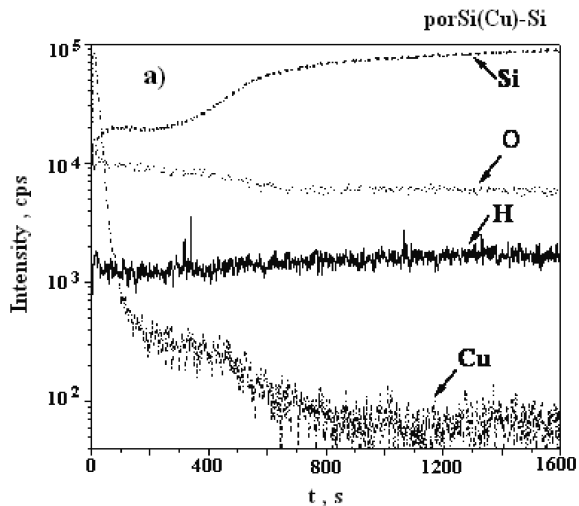


Рис.4. Профілі розподілу елементів в пористих шарах PS(Cu) (а) та PS(Pt) (b,c). Тривалість хімічної обробки при формуванні ПК: b -30 хв.; c — 60 хв. (а-дані вторинної іонної мас спектроскопії; b,c- дані Оже-спектроскопії)

Механізм адсорбції сірководню в структурах з шарами нанопористого кремнію заповненими міддю полягає у хімічній взаємодії молекул сірководню з атомами міді та утворенні нової фази CuS, яка і приводить до зміни бар'єру Шоттки

(рис.7). Відновлення таких структур після утворення CuS можливо за рахунок прогріву в 50% суміші Ag та H₂ при температурі до 300°C.

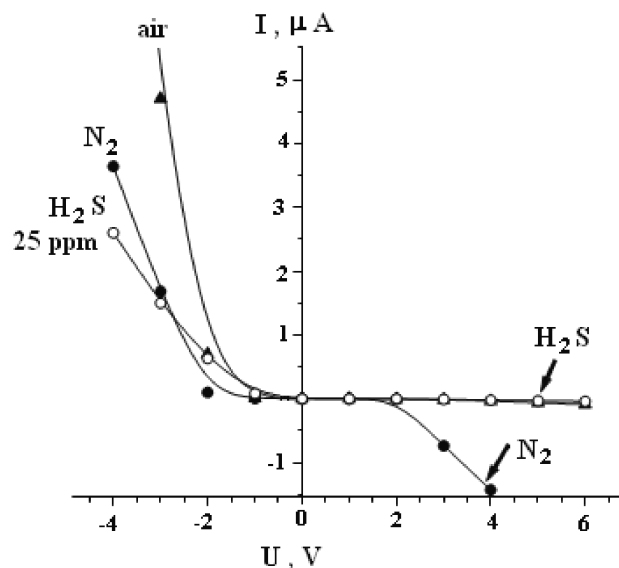


Рис. 5. ВАХ структур Al-PS(Cu)-Si при дії різного середовища

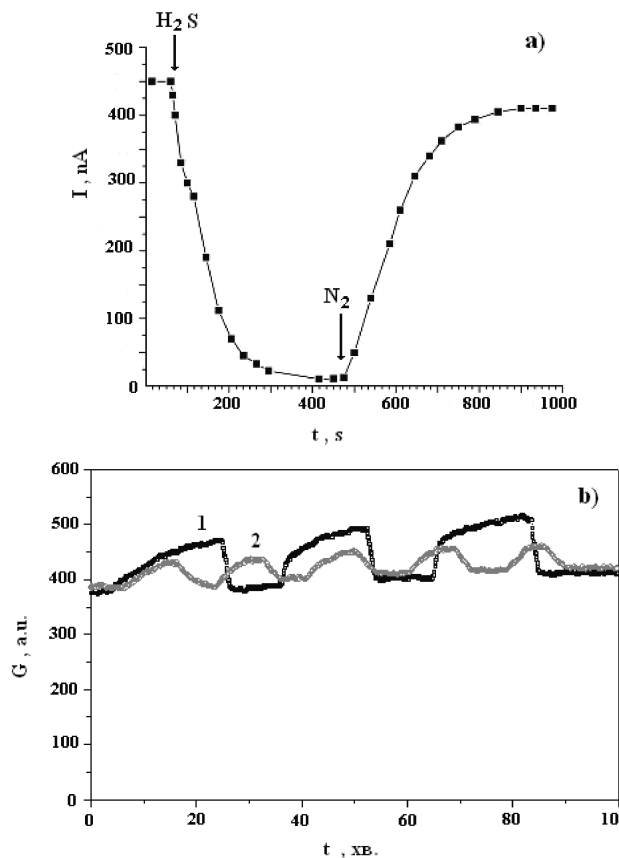


Рис.6. Часові залежності струму через структуру Al-PS(Cu)-Si (а) та провідності (F=1 kHz) структур Pt-PS(Pt)-pSi (b) при зміні газового середовища. b- час травлення 30 хв., газ H₂O, 1- T=20°C, 2-T=70°C

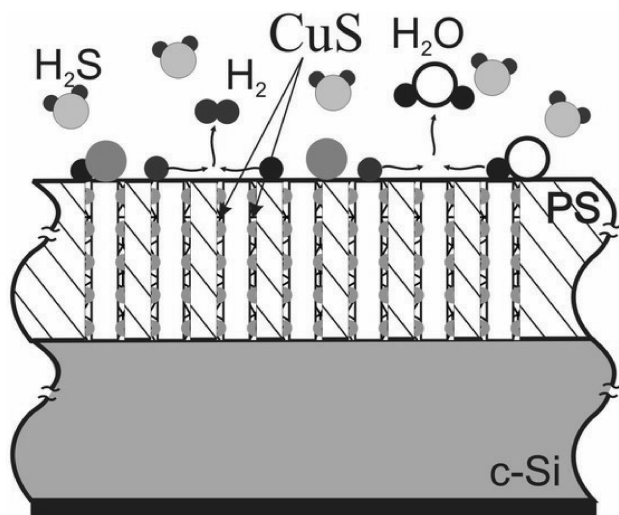


Рис.7. Механізм адсорбції сірководню в структурах Al-PS(Cu)-Si

Таким чином, з експериментальних результатів видно, що модифікація міддю шару ПК методом електрохімічного осадження дає можливість отримати селективність до сірководню, стабілізувати електрофізичні характеристики структур та виготовляти сенсори без застосування каталітично активних паладієвих електродів.

Пористий кремній, модифікований платиною

Вольт-амперні характеристики виготовлених поверхнево-бар'єрних структур Pt-PS(Pt)-pSi є типовими для контактних структур метал-напівпровідник з бар'єром Шоттки з проміжним діелектричним шаром. Розрахована по значенню струму насичення I_s висота потенційного бар'єру має величину $\phi_0 = 0,3-0,4$ eV, що узгоджується з результатами вимірів методами енергії активації та вольт-фарадних характеристик. Збільшення тривалості процесу хімічного осадження платини призводить до зростання коефіцієнту неідеальності вольт-амперної характеристики структур до значень $n \gg 1$. При цьому зменшується величина струму через контакт і різниця між струмами в прямому та зворотньому напрямках, що свідчить про зростання впливу проміжного діелектричного шару на межі розділу метал-напівпровідник. В області високих напруг $eV \gg \phi_0$ вольт-амперна характеристика досліджуваних структур описується залежністю $\ln I \sim V^5$. В умовах високих температур і електричного поля 10^5-10^6 В/см провідність проміжного діелектричного шару визначається характерними для емісії Пула-Френкеля об'єм-

ними процесами прискореного полем термозбудження електронів з глибоких пасток в зону провідності діелектрика.

Дослідження впливу атмосфери насичених парів та газового потоку (пари води, пари ацетону) на вольт-амперні та вольт-ємнісні характеристики поверхнево-бар'єрних структур Pt-PS(Pt)-pSi при різному часі осадження платини проведені в інтервалі температур 20-70°C. Структури з малим часом осадження платини ($t \sim 3-5$ хв.) характеризуються незначною газовою чутливістю. При тривалості осадження $t > 30$ хв. газова чутливість суттєво зростає. Характерним є різний характер зміни струму через поверхнево-бар'єрну структуру в залежності від складу газового середовища. Для ацетону спостерігається зменшення струмів в прямому напрямку і незначні зміни струму при зворотніх напругах. В той же час для парів води спостерігається збільшення струму через структуру в усьому інтервалі прикладених напруг.

Результати дослідження впливу парів води та ацетону на C-V та G-V характеристики ($F=1$ МГц) показують, що підвищення температури призводить до характерного зменшення абсолютних значень газової чутливості. Це свідчить про зростання ролі процесів десорбції в поверхнево-бар'єрних структурах Pt-PS(Pt)-pSi при підвищенні температури. Результати визначення з C-V вимірів температурної залежності висоти потенційного бар'єру наведені на рис.8. В парах води спостерігається більший потенціальний бар'єр відносно атмосфери повітря, але при підвищенні температури висота потенційного бар'єру знижується. Вплив парів ацетону не призводить до суттєвих змін висоти потенційного бар'єру порівняно з атмосферою повітря. Можливою причиною може бути адсорбція молекул ацетону в нейтральному вигляді.

Кінетику впливу газового середовища на електрофізичні параметри поверхнево-бар'єрних структур можна проаналізувати з наведених на рис.6b часових залежностей зміни струму при постійній напрузі на контактній структурі. Структури є малоінерційними, виходять в режим насичення за 1-2 хв. Час релаксації залежить від тиску і температури, стану поверхні і не залежить від процесів знегажування. В атмосфері парів води суттєвим є час повернення до вихідних параметрів і для прискорення цього процесу необхідний додатковий нагрів структур.

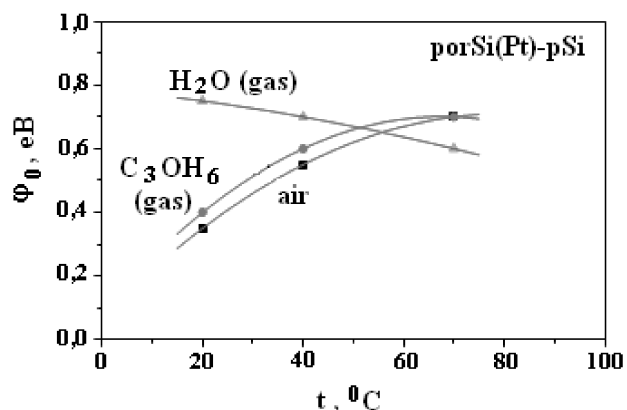


Рис.8. Залежності висоти бар'єру Шоттки PS(Pt)-pSi від температури для різних газових середовищ

Із отриманих результатів дослідження поверхнево-бар'єрних структур Pt-PS(Pt)-pSi можна зробити висновок про визначальний вплив наявності проміжного поруватого шару PS(Pt) і його товщини на газову чутливість. Початкова провідність проміжного поруватого шару мала, тому навіть незначна кількість адсорбату призводить до значних змін провідності. Газова чутливість значною мірою залежить від температури газового середовища, режиму роботи газочутливої структури. Різний знак зміни провідності в залежності від складу газового середовища (наприклад, парів води) може обумовлюватися знаком наведеного заряду адсорбованих полярних молекул. При хемосорбції на поверхні мікропор в присутності каталітично активного металу (Pt) молекули води дисоціюють і різноіменні заряди розділяються із-за різниці їх коефіцієнтів дифузії в проміжному поруватому шарі (іони H^+ рухливі, OH^- локалізовані в гідратованих оксидах). Наявність додаткового позитивного заряду на межі розділу обумовлює ефект підвищення провідності в газовому середовищі парів води для поверхнево-бар'єрних структур платина — кремній р-типу.

Ефект зниження провідності в газовому середовищі ацетону є характерним при адсорбції сполук донорного типу на поверхню напівпровідника р-типу. Донорний характер дипольних молекул ацетону при дисоціативній адсорбції на каталітично активному платиновому електроді обумовлює зменшення роботи виходу із металу і відповідно контактної різниці потенціалів, що і призводить до зниження провідності поверхнево-бар'єрних структур платина — кремній р-типу в газовому середовищі ацетону.

Висновки

В результаті проведення комплексних досліджень шаруватих напівпровідникових структур встановлено, що застосування тонких шарів нанопористого кремнію заповненого міддю приводить до підсилення адсорбтоелектричних ефектів в Al-PS(Cu)-Si структурах. Досліджено зв'язок між морфологією, хімічним складом нанопористого кремнію та чутливістю Шоткі структур до сірководню. Визначено механізм підсилення адсорбції молекул воднемістких газів, зокрема сірководню.

За результатами дослідження поверхнево-бар'єрних структур Pt-PS(Pt)-pSi можна зробити висновок, що при вибраному методі хімічного осадження платини на межі розділу метал-кремній формується проміжний високоомний шар з неоднорідною поруватою структурою (PS(Pt)) товщиною до кількох мікрометрів. Наявність проміжного поруватого шару обумовлює газову чутливість поверхнево-бар'єрних структур Pt-PS(Pt)-pSi до різних газових середовищ (ацетон, пари води, атмосфера повітря).

Подяка

Дана робота була підтримана проектами УНТЦ 3819, МОН України (проект М175-2007 та НАН України № 25-2008). Подяка к.ф.-м. н. Мельнику В.П. за дослідження розподілу міді в пористому кремнії методом ВІМС.

Література

1. Zhang W., de Vasconcelos E.A., Uchida H., Katsube T., Nakatsubo T., Nishioka Y. A study of silicon Schottky diode structures for NO_x gas detection. // *Sensors and Actuators B*. — 2000. — V.65. — P.154-156.
2. Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Рябцев С.В. Неравновесные процессы в емкостных сенсорах на основе пористого кремния. // *Письма в ЖТФ*. — 2000. — Т.26, №17. — С. 53-58.
3. Litovchenko V.G., Gorbanyuk T.I., Solntsev V.S., Evtukh A.A. Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon-silicon structures. // *Appl. Surf. Sci.* — 2004. — V.234. — P.262-267.
4. Arbiol J., Rossinyol E., Cabot A., Peiro F., Cornet A., Morante J.R., Chen F., Liu M. Noble metal nanostructures synthesized inside mesoporous na-

- notemplate pores. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* — 2004. — V.7, #7. — P.J17-J19.
5. Arbiol J., Cabot A., Morante J.R. Distribution of noble metal Pd and Pt in mesoporous silica. // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — V.81, #18. — P.3449-3451.
 6. Cai W., Zhang Y., Jia J., Zhang L. Semiconducting optical properties of silver/silica mesoporous composite. // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V.73, #19. — P.2709-2711.
 7. Gole J.L., Seals L.T., Lillhei P.T. Patterned metallization of porous silicon from electroless solution for direct electrical contact. // *J. Electrochem. Soc.* — 2000. — V.147, #10. — P.3785-3789.
 8. Pearlstein F. // *Modern Electroplating.* (ed. Lowenheim F.A.). — New-York. Wiley. — 1974. — 170p.
 9. Corostiza P., Servat J., Morante J.R., Sanz F. First stages of platinum electroless deposition on silicon (100) from hydrogen fluoride solutions studied by AFM. // *Thin Solid Films.* — 1996. — V.275. — P.12-17.
 10. Kuznetsov G.V., Skryshevsky V.A., Tsyganova A.I., Vdovenkova T.A., Gorostiza P., Sanz F. Platinum electroless deposition on silicon from hydrogen fluoride solutions: electrical properties. // *Journal Electrochemical Society.* — 2001. — V.148. — №8. — P.528-532.