

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>

Поступила в редакцию 06.03.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 538.9

Спектроскопические исследования пористого оксида кремния на кремнии с использованием синхротронного излучения

© 2020 Е. В. Паринава^{а, *}, Д. Марченко^б, А. К. Федотов^с, Д. А. Коюда^а, Ю. А. Федотова^с,
Р. Овсянников^б, С. Ю. Турищев^а

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бHelmholtz Zentrum Berlin, Albert Einstein str., 15, Berlin 12489, Germany

^сНИУ "Институт ядерных проблем" БГУ,
Бобруйская ул., 11, Минск 220006, Республика Беларусь

Аннотация

Работа посвящена микроскопическим синхротронным исследованиям морфологии, атомного и электронного строения массива пор субмикронного размера в слое SiO_2 на кремнии, сформированного с использованием ионно-трековой технологии в комбинации с последующим за облучением химическим травлением. Методом исследования являлась фотоэмиссионная электронная микроскопия с использованием синхротронного излучения высокой интенсивности. Метод использовался в двух режимах. Использование химически селективной электронной микроскопии позволило получить морфологическую информацию об изучаемом массиве пор. Рентгеноспектральный режим спектроскопии ближней тонкой структуры края синхротронного излучения рентгеновского диапазона позволил получить информацию о специфике локального окружения атомов заданного сорта от микроскопических областей нанометровых и субмикронных участков полученных микроскопических изображений. Поры имеют достаточно резкие границы, без переходного слоя. Дном пор является подложка - кристаллический кремний, покрытый естественным оксидом, толщина которого составляет величины около 2-3 нм. Облучение ионами и химическое травление не оказывают существенного влияния на структурно-фазовые характеристики пористой матрицы оксида кремния. Не наблюдается существенного разупорядочения в кремнии, доступном на дне отдельных пор. Технологические загрязнения отсутствуют. Показана эффективность использования ионно-трековой технологии в комбинации с последующим за облучением химическим травлением для формирования массивов обособленных пор близких размеров субмикронного диапазона. Полученные результаты демонстрируют эффективность в применении метода фотоэмиссионной электронной микроскопии с использованием синхротронного излучения высокой интенсивности для изучения с высокой точностью и в микроскопическом масштабе широкого ряда объектов композитной структурно-фазовой природы поверхности.

Ключевые слова: диоксид кремния, субмикронные поры, атомное и электронное строение, синхротронное излучение, XANES, фотоэмиссионная электронная микроскопия, локальное атомное окружение.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01046 и при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9 (стандартные исследования XANES и калибровка результатов).

Для цитирования: Паринава Е. В., Marchenko D., Федотов А. К., Коюда Д. А., Федотова Ю. А., Ovsyannikov R., Турищев С. Ю. Спектроскопические исследования пористого оксида кремния на кремнии с использованием синхротронного излучения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 89–96. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>

✉ Паринава Елена Владимировна, e-mail: parinova@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Массивы пористого диоксида кремния на кремнии могут использоваться как эффективные матрицы в разнообразных технологических решениях [1–2]. Полупроводниковая подложка дает возможность эффективного управления процессом формирования самого пористого слоя и различных структур композитного состава на его основе [3–4]. Такие структуры (темплаты) могут быть востребованы в широком ряду областей от полупроводниковых магнитно-композитных устройств [5] до оптических датчиков на основе поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света [6]. Химические и электрохимические процессы синтеза наноструктур в обособленных порах, образование в порах самоорганизованных частиц требуют тщательного подбора метода формирования пористого слоя, контроля его состава и структуры. Ионно-трековая технология быстрых тяжелых ионов в сочетании с последующим химическим травлением является перспективной технологией формирования пористого темплата [4–6]. Являясь относительно простым, данный метод имеет ряд преимуществ, например, в виде возможности эффективного контроля за плотностью и геометрическими параметрами пор [1–6].

Метод растровой электронной микроскопии является особенно эффективным в первичной диагностике морфологии массивов сформированных пор, что было неоднократно продемонстрировано ранее с высоким разрешением, в том числе для темплатных структур [7]. Однако данный метод не всегда является чувствительным к фазовому составу и не позволяет также эффективно изучать структуру, специфику локального атомного окружения в пористом слое. Такие исследования важны с учетом развитой и доступной к внешним воздействиям поверхности, которая может быть подвержена и внутренней перестройке. Рентгеноэлектронная спектроскопия здесь является незаменимым инструментом для точных и качественных исследований физико-химического состояния пористого слоя как морфологически сложного объекта с выраженной поверхностью и потенциально многочисленными границами раздела [8–11]. Использование синхротронных источников излучения в рентгеноспектральных исследованиях позволяет повысить точность экспериментов для объектов малых размеров и низких интенсивностей полезного сигнала [8, 10]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [10] и спектроскопия ближней тонкой структуры края

рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure) [8–11] являются востребованными для изучения атомного и электронного строения развитых поверхностей и достижимых границ раздела микро- и наноструктурированных объектов.

Рентгеноэлектронные эксперименты, как правило, проводятся независимо от микроскопических, что зачастую затрудняет исследование. К тому же, несмотря на чувствительность к локальному атомному окружению, участок поверхности, с площади которого регистрируется спектр, составляет в лучшем случае сотни микрометров [12]. Реально микроскопический подход с точки зрения получения информации о морфологии изучаемых объектов малого размера и данных о его физико-химическом состоянии, атомном и электронном строении в «микроточке» реализован в спектроскопических методах [13, 14]. К таким методам относится фотоэмиссионная электронная микроскопия (РЕЕМ – PhotoEmission Electron Microscopy), в том числе реализуемая с использованием синхротронного (ондуляторного) излучения высокой интенсивности мягкого рентгеновского диапазона. Ранее была продемонстрирована эффективность применения метода РЕЕМ в режиме регистрации спектров XANES для результативных исследований морфологии, специфики атомного и электронного строения, состава и структуры объектов микрометровых, субмикронных и нанометровых размеров в рамках одного эксперимента [14–17]. Однако исследования проводились для структур, преимущественно состоящих из атомов разного сорта, например, структуры никеля в матрице пористого диоксида кремния с протравленными треками [16, 17].

В данной работе представлены РЕЕМ исследования морфологии, атомного и электронного строения синхротронным методом фотоэмиссионной электронной микроскопии массива субмикронных пор в слое SiO_2 на кремнии, которые были получены с использованием ионно-трековой технологии и последующего химического травления.

2. Экспериментальная часть

Слой SiO_2 толщиной ~ 500 нм был получен термическим окислением в атмосфере O_2 (чистота 99.9999 об. %, 1100 °С, 10 часов) пластин кристаллического кремния c-Si марки КДБ 40 (100). На ускорителе института Хан-Майтнер (Берлин, Германия) путем облучения слоя SiO_2 ионами $^{197}\text{Au}^+$ с энергией 350 МэВ осуществлялось фор-

мирование пролетных треков в диэлектрическом слое структуры SiO_2 на Si. Для формирования пор латентные треки, образованные после облучения слоя оксида кремния, подвергались травлению при комнатной температуре 20 °С в разбавленном водном растворе плавиковой кислоты (массовая доля кислоты 1.35%). Флюенс ионов при облучении составлял $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, а время травления было 80 минут.

В данной работе структуры $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ изучались методом РЕЕМ с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения накопительного кольца BESSY II Гельмгольц центра - Берлин (Берлин, Германия). Для РЕЕМ исследований использовался канал вывода излучения UE56-2 PGM2, для дополнительных XANES измерений эталонных спектров в «стандартном» (не микроскопическом) режиме использовался канал SurICat. РЕЕМ исследования проводились при помощи микроскопа Scienta Omicron Focus РЕЕМ. Данные РЕЕМ были получены путем регистрации электронного выхода в области ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения кремния (XANES Si $L_{2,3}$). Измерения проводились при комнатной температуре, аппаратное уширение при регистрации XANES спектров составило $\sim 0.1 \text{ эВ}$.

Спектры XANES в «стандартном» режиме регистрировались с использованием метода измерения компенсационного тока с образца в режиме регистрации полного выхода электронов ТЕУ (Total Electron Yield). Вакуум в рабочих камерах всех синхротронных аналитических станций составлял 10^{-10} Торр. При регистрации Si $L_{2,3}$ спектров XANES глубина анализа составила 5 нм [18]. Применялись стандартные процедуры калибровки и нормировки всех полученных в работе спектров при помощи сигнала чистой золотой фольги. В качестве эталонных объектов использовались: исходная пластина кристаллического кремния (c-Si) и пленка аморфного кремния на кремнии (a-Si), покрытые 2 нм слоем естественного оксида SiO_2 , а также 20 нм термическая пленка SiO_2 на кремнии.

Метод XANES позволяет получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости согласно [19, 20]. Это делает данные спектроскопии XANES чрезвычайно чувствительными к специфике локального окружения атомов заданного сорта, что ранее было неоднократно продемонстрировано [8–11].

Данные РЕЕМ (XANES) для структуры $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ регистрировались с использованием по-

лей зрения от 100 до 10 мкм. Для получения микроскопических данных о локальном атомном и электронном строении были рассмотрены спектры вблизи $L_{2,3}$ края поглощения кремния от участков диаметром до нескольких сотен нанометров.

3. Результаты и обсуждение

Спектры XANES, зарегистрированные стандартным способом для набора эталонных образцов, представлены на рис. 1, верхние три спектра. Нетрудно заметить присутствие низкоэнергетического края поглощения в диапазоне от 100 до 105 эВ эталонных спектров кристаллического кремния и аморфной пленки кремния. Причем в первом случае для указанного края пог-

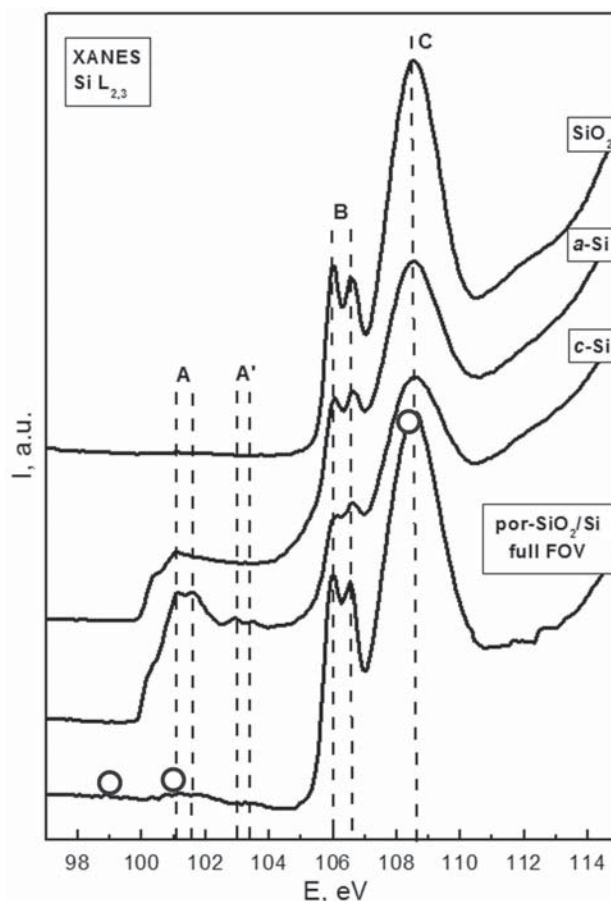


Рис. 1. Синхротронные XANES Si $L_{2,3}$ спектры эталонных образцов кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si, диоксида кремния SiO_2 , совместно со спектром, выделенным от 10 мкм поля зрения микроскопа. Штриховые линии выделяют характерные участки тонкой структуры спектров: A и A' для «элементарного» кремния, B и C для диоксида кремния. Кружками показаны энергии квантов, при которых были зарегистрированы изображения высокого разрешения

лощения характерна тонкая структура с двумя группами максимумов А и А' (рис. 1), соответствующим спин-орбитальному расщеплению $L_{2,3}$ уровня кремния [21, 22]. Для аморфной пленки тонкой структуры не наблюдается [21, 22] вследствие размытия тонкой структуры плотности состояний в зоне проводимости. Тонкая структура образцов эталонов с-Si и а-Si практически эквивалентна эталону диоксида кремния SiO_2 при энергиях квантов синхротронного излучения, превышающих 105 эВ (рис. 1). Достаточно длительное хранение в лабораторных условиях пластины кристаллического кремния и структуры с пленкой аморфного кремния привели к формированию слоя естественного оксида SiO_2 , толщиной ~ 2 нм, край поглощения от которого мы и наблюдаем. Для эталона SiO_2 тонкая структура этого края является основной и более выражена (рис. 1), особенно вблизи первого двойного максимума 106–106.6 эВ (группа максимумов В) молекулярной орбитали σ^*a_1 (переход с $2p_{1/2,3/2}$ уровня на $3s$) [23]. Основным пиком для эталона SiO_2 является максимум при $h\nu \sim 108.6$ эВ (молекулярная орбиталь σ^*t_2 , переход с $2p_{1/2,3/2}$ уровня на $3p$), обозначенный на рис. 1 как С, также более выраженный, по сравнению с естественным оксидом на с-Si и а-Si. Большая выраженность характерных максимумов спектра диоксида кремния ($h\nu > 105$ эВ) очевидна, поскольку она соответствует более плотной упаковке основной структурной единицы диоксида кремния – тетраэдра SiO_4 для пленки термического оксида (средний порядок), по сравнению с более «рыхлым» слоем естественного оксида [23].

Четвертая кривая на рис. 1 соответствует XANES Si $L_{2,3}$ спектру, полученному интегрально, который выделен для всего 10 мкм поля зрения (Field of View, FoV) микроскопического изобра-

жения участка поверхности (представлен на рис. 2). Нетрудно заметить следующие характерные особенности этого спектра. Небольшой «наплыв» в области максимумов А и А' свидетельствует о слабом рентгеноспектральном сигнале от атомов кремния, которые не связаны с атомами кислорода и возможно находятся в упорядоченном состоянии («наплыв» А'). Оксидная часть спектра по положению основных спектральных особенностей (В и С), а также распределению их относительной интенсивности свидетельствует, что в основном слой поверхности представляет собой диоксид кремния, по плотности упаковки близкий к термическому, что естественно, поскольку исходная пленка была получена термическим окислением. Таким образом, радиационные повреждения при облучении ионами золота и последующее химическое травление не сказались, во всяком случае «макроскопически», на характере локального атомного строения и электронно-энергетического спектра оксидной пленки.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения участка изученной поверхности, от которого был получен спектр XANES Si $L_{2,3}$, показанный на рис. 1. Три изображения получены с высоким разрешением в рентгеноспектральной области энергий квантов синхротронного (ондуляторного), предшествующей краю поглощения «элементарного» кремния (99 эВ, «фоновая» часть спектра XANES), после указанного края поглощения (101 эВ), и в области основного пика диоксида кремния (108.2 эВ).

На всех трех изображениях наблюдаемая картина в принципе идентична. Этот результат вполне понятен, так как изображения при использовании метода РЕЕМ формируются за счет различной работы выхода электронов, покидаю-

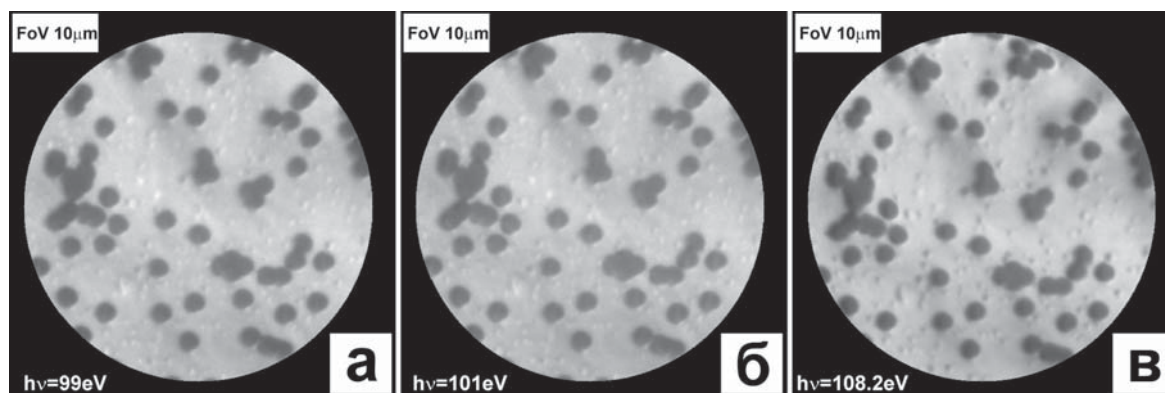


Рис. 2. РЕЕМ электронно-микроскопические изображения поверхности образца $por-SiO_2/Si$, зарегистрированные при различных энергиях квантов синхротронного (ондуляторного) излучения в трех характерных рентгеноспектральных участках: а – ($h\nu = 99$ эВ); б – ($h\nu = 101$ эВ) и в – ($h\nu = 108.2$ эВ). Поле зрения составило 10 мкм

щих поверхностный слой образца при возбуждении квантами соответствующих энергий [13]. В нашем случае эти энергии близки, так как помимо исследований морфологии нас интересовала специфика локального окружения атомов кремния (см. ниже). Согласно рентгеноспектральной характеристике от всего поля зрения (рис. 1) для энергий квантов до края поглощения «элементарного» кремния и непосредственно после (99 и 101 эВ соответственно) подъем в интенсивности едва заметен. В то же время разброс относительной интенсивности для края «элементарного» кремния и SiO_2 весьма значителен (рис. 1, нижний спектр). Поэтому изображение, приведенное на рис. 2 (в), по нашему мнению, отличается большей резкостью. Отметим, однако, что основные элементы морфологии поверхности изученного участка сохраняются на всех трех изображениях.

Поверхность содержит массив сферических объектов с близкими значениями диаметра ~ 300 нм. Предположительно эти объекты являются пустотами, иначе порами, что следует из меньшей интенсивности сигнала от этих участков (темные оттенки), и того, что режим травления предполагал достижение подложки. Края пор являются резкими, что свидетельствует о крайне малом перепаде ширины поры у основания и на вершине, а также о практически неизменной морфологии поверхности вокруг поры, даже из-за заметной «растравленности» поверхности пленки SiO_2 . Поры формируются преимущественно одиночно. Однако можно отметить отдельные случаи слияния 2–4 пор и образование пустот размера в несколько микрометров. Такое распределение неслучайно и является следствием выбранного режима травления (состав травителя, время травления) и неоднородного распределения ионов $^{197}\text{Au}^+$. Тем не менее, при использованном флюенсе, несмотря на произвольный характер распределения латентных треков, травление облученной пленки диоксида кремния практически не приводит к слиянию пор.

Наконец на остаточных, непротравленных участках поверхности SiO_2 отмечаются отдельные образования размеров менее 100 нм с произвольным расположением. Такой характер распределения может свидетельствовать о том, что наблюдаемые особенности соответствуют собственным дефектам исходной термической пленки SiO_2 . Такие дефекты имеют меньшие, чем латентный ионный трек, размеры и поэтому в меньшей степени подвержены травлению.

Прежде чем перейти к рассмотрению спектров в «микроточке», выделенных от участков поверхности (ROI, Region of Interest) субмикронных размеров, отметим следующее. Для исследований морфологии с одновременной привязкой к анализу специфики локального окружения атомов кремния в «микроточке» мы использовали метод PEEM в режиме спектроскопии XANES Si $L_{2,3}$ спектров. Здесь регистрация спектра XANES при использовании метода PEEM подразумевает накопление набора изображений для каждого задаваемого значения энергии квантов в интересующем спектральном диапазоне. В нашем случае этот диапазон составлял 95–115 эВ, с шагом 0.1 эВ. Выделение спектра XANES от интересующего нас участка изображения (поверхности) ROI происходит путем пересчета в единой шкале относительной интенсивности сигнала от ROI из всей последовательности массива зарегистрированных микроскопических изображений.

Набор характерных областей отдельных участков поверхности, по своему размеру не превышающих диаметра 250 нм, показан на рис. 3а. На том же рисунке (рис. 3б) нами приведены XANES Si $L_{2,3}$ спектры, выделенные от каждого из обозначенных ROI. Первые два участка, ROI1 и ROI2 соответственно, выбраны вне пор и дают представление о свойстве поверхности остаточной, непротравленной термической пленки SiO_2 . ROI3 представляет собой участок поверхности, выбранный в центре массивного участка нескольких соединившихся при травлении пор. ROI4 соответствует центру участка трех слившихся пор, имеющих общую внешнюю границу. Наконец ROI5 является внутренним участком отдельной поры.

Характер распределения основных спектральных особенностей спектров ROI1 и ROI2 позволяет говорить об их полном совпадении, а также идентичности эталонному спектру термической пленки SiO_2 . Таким образом, поверхность пленки, незатронутая столкновением с ионом и последующим химическим травлением, не претерпевает заметных трансформаций с точки зрения локального окружения атомов кремния. Относительно слабый сигнал, характерный для всех ROI, особенно заметен на предкраевом фоне и является следствием малости участка выделения спектра (~ 250 нм).

XANES Si $L_{2,3}$ спектры, выделенные от участков ROI3–ROI5, имеют отличие от тонкой структуры спектров ROI1 и ROI2. В области энергий квантов свыше ~ 100 эВ наблюдается выраженный край поглощения, свидетельствующий о на-

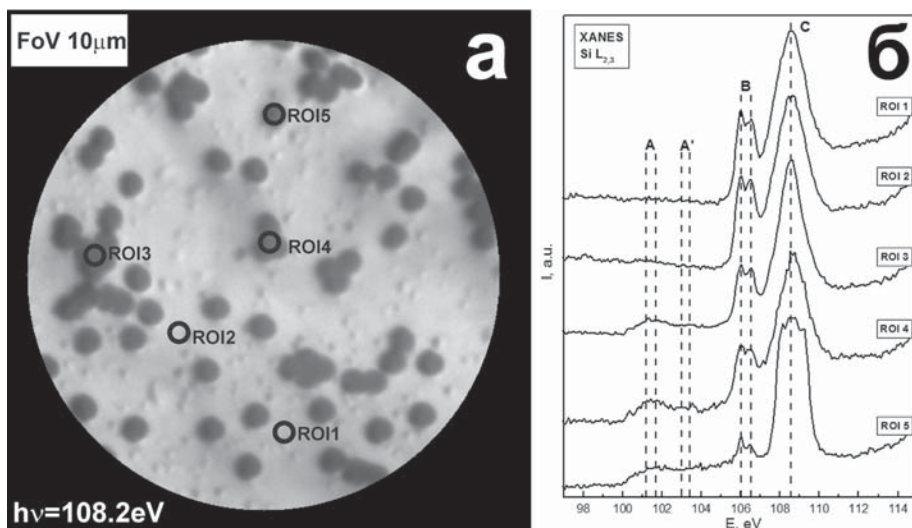


Рис. 3. а – РЕЕМ электронно-микроскопическое изображение изученного участка поверхности с полем зрения 10 мкм, зарегистрированное при энергии квантов синхротронного (ондуляторного) излучения $h\nu = 108.2$ эВ с обозначенными областями выделения спектров ROI диаметром ~ 250 нм. б – Синхротронные XANES Si $L_{2,3}$ спектры отдельных субмикронных областей поверхности от ROI, указанных на микроскопическом изображении. Показаны характерные максимумы тонкой структуры, идентичные XANES Si $L_{2,3}$ спектрам эталонных образцов

личии атомов кремния, не связанных с атомами кислорода. В силу малой интенсивности тонкая структура не различима, однако более пологая форма областей А – А' ближе к эталону с-Si. Этот результат является подтверждением того, что поры в диоксиде кремния формируются вплоть до подложки, участок поверхности которой и дает такой рентгеноспектральный сигнал. Наличие особенностей В и С говорит о естественном окислении поверхности кремния на дне пор. Форма наблюдаемых особенностей в «оксидной» области соответствует эталонным спектрам для ROI3 и ROI4. В случае ROI5 максимумы деформированы, возможно, в силу заметного локального перераспределения потенциала участка вблизи поры, обладающего выраженным рельефом поверхности. Это перераспределение потенциала поверхности, очевидно, сказывается на статистике сигнала, вызывая отклонения в форме тонкой структуры регистрируемого (выделяемого) края поглощения. Тем не менее, наблюдаются все основные особенности, свойственные «элементарному» кремнию и его диоксиду. Соотношение относительных интенсивностей этих краев, согласно данным [18], и провал в области энергий между особенностями В и С, позволяют говорить о естественном происхождении оксидного слоя на поверхности дна отдельных пор, толщина которого составляет $\sim 2-3$ нм. Таким образом, даже отдельно взятые поры SiO_2 в их массиве в структуре $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ имеют резкие

вертикальные границы, отделяющие стенки оксида кремния от дна поры – подложки кремния. Следов переходных слоев, иных трансформаций физико-химического состояния изученной структуры массива сферических пор в слое термического диоксида кремния на подложке с-Si нами не обнаружено.

4. Выводы

Впервые в рамках единого эксперимента проведено изучение морфологии, атомного и электронного строения пористого оксида кремния на кремнии, сформированного облучением пленки SiO_2 ионами $^{197}\text{Au}^+$ с энергией 350 МэВ и ее последующим химическим травлением. Для исследований был применен метод РЕЕМ с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения в двух взаимодополняющих режимах: физико-химически селективной электронной микроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с высоким латеральным и энергетическим разрешением.

Показано, что сформированные в структуре $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ поры имеют достаточно резкие и практически вертикальные границы, без переходного слоя. Дном пор является подложка – кристаллический кремний, покрытый естественным оксидом, толщина которого $\sim 2-3$ нм. Пористая матрица оксида кремния, несмотря на проведенное облучение ионами и последую-

щее химическое травление, не претерпевает заметных структурно-фазовых превращений. Для атомов кремниевой подложки, доступных на дне пор, существенного разупорядочения не наблюдается, технологические загрязнения отсутствуют. Таким образом, ионно-трековая технология в комбинации с последующим за облучением химическим травлением эффективна для получения массивов обособленных пор идентичных размеров субмикронного диапазона. Структуры пор- SiO_2/Si могут быть использованы как удобная матрица для дальнейшей управляемой функционализации развитой поверхности.

Продемонстрирована чрезвычайно высокая эффективность метода фотоэмиссионной электронной микроскопии РЕЕМ для изучения с высокой точностью и в микроскопическом масштабе широкого ряда объектов композитной структурно-фазовой природы поверхности.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01046 и при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9 (стандартные исследования XANES и калибровка результатов).

Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германской лаборатории и каналов синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sinha D., Petrov A., Fink D., Fahrner W. R., Hoppe K., and Chandra A. Tempos structures with gold nanoclusters. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2004;159(8–9): 517–533. DOI: <https://doi.org/10.1080/10420150412331304187>
2. Kaniukov E. Yu., Ustarroz J., Yakimchuk D. V., Petrova M., Terryn H., Sivakov V., Petrov A. V. Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology. *Nanotechnology*. 2016;27(11): 115305. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/11/115305>
3. Ivanou D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., Mazanik A. V., Fink D., Petrov A. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si(100) wafers and into nanopores in $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ structure. *Thin Solid Films*. 2005;490(2): 154–160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.046>
4. Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Yu., Fink D. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO_2 template. *J. Materials Science*. 2007;42(22): 9163–9169. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1926-x>
5. Fink D., Alegaonkar P. S., Petrov A. V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W. R., Hoppe K., Chadderton L. T. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO_2 template. *Nucl. Instr. Meth. B*. 2005;236(1–4): 11–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.243>
6. Mosier-Boss P. Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials*. 2017;7(6): 142. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano7060142>
7. Jahn M., Patze S., Hidi I. J., Knipper R., Radu A. I., Muhlig A., Yuksel S., Peksa V., Weber K., Mayerhofer T., Cialla-May D., Popp J. Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods. *Analyst*. 2016;141(3): 756–793. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5an02057c>
8. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., Koyuda D. A., Yermukhamed D., Ming T., Ovsyannikov R., Smirnov D., Makarova A., Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9(1): 8066. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>
9. Liu L., Sham T. K. The effect of thermal oxidation on the luminescence properties of nanostructured silicon. *Small*. 2012;8(15): 2371–2380. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201200175>
10. Barranco A., Yubero F., Espinos J.P., Groening P., Gonzalez-Elipe A. R. Electronic state characterization of SiO_x thin films prepared by evaporation. *J. Appl. Phys.* 2005;97(11): 113714. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1927278>
11. Паринова Е. В., Федотов А. К., Коюда Д. А., Федотова Ю. А., Стрельцов Е. А., Малащенко Н. В., Овсыанников Р., Турищев С. Ю. Изучение особенностей формирования композитных структур на основе столбиков никеля в матрице диоксида кремния с помощью синхротронных XANES исследований в режиме регистрации выхода электронов или фотонов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 116–125. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/726>
12. Kleineberg U., Haindl G., Hutten A., Reiss G., Gullikson E.M., Jones M.S., Mrowka S., Rekawa S. B., Underwood J. H. Microcharacterization of the surface

oxidation of Py/Cu multilayers by scanning X-ray absorption spectromicroscopy. *Appl. Phys. A.* 2001;73(4): 515–519. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390100801>

13. Шмаль Г., Рудольф Д. Рентгеновская оптика и микроскопия. Пер. с англ. М.: Мир: 1987. 464 с.

14. Polishchuk I., Bracha A. A., Bloch L., Levy D., Kozachkevich S., Etinger-Geller Y., Kauffmann Y., Burghammer M., Giacobbe C., Villanova J., Hendler G., Chang-Yu Sun, Giuffre A. J., Marcus M. A., Kundanati L., Zaslansky P., Pugno N. M., Gilbert G. P., Katsman A., Pokroy B. Coherently aligned nanoparticles within a biogenic single crystal: a biological prestressing strategy. *Science.* 2017;358(6368): 1294–1298. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaj2156>

15. Kalegowda Y., Chan Y-L., Wei D-H., Harmer S. L. X-PEEM, XPS and ToF-SIMS characterisation of xanthate induced chalcopyrite flotation: Effect of pulp potential. *Surface Science.* 2015;635: 70–77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.012>

16. Турищев С. Ю., Парина Е. В., Кронаст Ф., Овсянников Р., Малащенко Н. В., Стрельцов Е. А., Иванов Д. К., Федотов А. К. Фотоэмиссионная электронная микроскопия массивов субмикронных столбиков никеля в матрице диоксида кремния. *ФТТ.* 2014;56(9): 1851–1860. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783414090297>

17. Турищев С. Ю., Парина Е. В., Федотова Ю. А., Мазаник А. В., Федотов А. К., Апель П. Ю. Характеризация массивов субмикронных столбиков никеля в матрице диоксида кремния микроскопическими методами. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013;15(1): 54–58. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/878>

18. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Appl. Surf. Science.* 1996;99(4): 303–312. DOI: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00454-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00454-0)

19. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультратонкая рентгеновская спектроскопия.* Ленинград: Изд-во ЛГУ; 1971. 132 с.

20. Stohr J. *NEXAFS Spectroscopy.* Berlin: Springer, 1992. 403 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7>

21. Brown F. C., Rustgi O. P., Extreme ultraviolet transmission of crystalline and amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.* 1972;28(8): 497–500. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.497>

22. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Parinova E. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A. K. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2013;16(6): 1377–1381. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.04.020>

23. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Khoviv D. A., Parinova E. V., Skryshevskii V. A., Gavril'chenko I. V. Peculiarities of electron-energy structure of surface layers of porous silicon formed on p-type substrates. *Inorganic Materials.* 2012;48(14): 1291–1297. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168512140063>

Информация об авторах

Парина Елена Владимировна, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Электронное строение твердого тела» Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>.

Марченко Дмитрий, к. ф.-м. н., исследователь Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия; e-mail: marchenko.dmitry@gmail.com.

Федотов Александр Кириллович, д. ф.-мат. н., профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: fedorov@bsu.by.

Кюда Дмитрий Анатольевич, м. н. с. совместной лаборатории «Электронное строение твердого тела» Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: koyuda@phys.vsu.ru.

Федотова Юлия Александровна, д. ф.-м. н., зам. директора НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, Минск, Республика Беларусь; e-mail: julia@hep.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>.

Овсянников Руслан, PhD, н. с. Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия; e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6311-5516>.

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-мат. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.