

## Темплатный синтез монодисперсных сферических нанопористых частиц кремния субмикронного размера

© Д.А. Курдюков, Н.А. Феоктистов, Д.А. Кириленко, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: kurd@gvg.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2019 г.  
В окончательной редакции 1 апреля 2019 г.  
Принята к публикации 1 апреля 2019 г.

Получены субмикронные монодисперсные сферические нанопористые частицы кремния с использованием мезопористых частиц кремнезема в качестве темплата. Кремний синтезирован в порах монодисперсных частиц кремнезема путем термического разложения моносилана, затем темплат ( $a\text{-SiO}_2$ ) удален методом жидкостного химического травления. Частицы имеют низкое среднеквадратичное отклонение размеров (не более 10%), обладают большими удельной поверхностью ( $250\text{ м}^2/\text{г}$ ) и объемом пор ( $0.5\text{ см}^3/\text{г}$ ). Продемонстрировано, что полученные частицы люминесцируют в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах.

**Ключевые слова:** темплатный синтез, кремний, силан, монодисперсные мезопористые частицы.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.47997.9116

### 1. Введение

Биосовместимость, низкая токсичность и способность к биоразложению пористого кремния [1–4], а также наличие люминесцентных свойств [5–8] обуславливают работы по созданию на его основе многофункциональных наночастиц для диагностики и терапии различных заболеваний [3,9–13]. Распространенными подходами к получению пористого кремния ( $p\text{-Si}$ ) является жидкостное или газофазное травление монокристаллического Si, зачастую с приложением внешних воздействий (электрического поля, лазерного излучения, обработки плазмой) [5,9,10]. Для формирования наноразмерных частиц полученная в результате травления пленка  $p\text{-Si}$  подвергается механическому или ультразвуковому диспергированию. На заключительном этапе для сепарации по размерам наночастицы  $p\text{-Si}$  подвергаются центрифугированию и фильтрации.

Получаемые наночастицы  $p\text{-Si}$ , как правило, значительно отличаются по форме и размерам, тогда как для большинства медицинских применений востребованы частицы одинакового калиброванного размера [14]. Монодисперсность наночастиц обуславливает идентичность их гидродинамических свойств, а одинаковость формы частиц определяет одинаковую скорость их проникновения через клеточную мембрану [15]. Зачастую частицы  $p\text{-Si}$  имеют острые поверхности, что затрудняет их применение в медицине, поскольку частицы с острыми гранями являются более цитотоксичными, чем сферические [16].

Монодисперсные частицы могут быть получены темплатным методом. Среди темплатов отметим мезопористые частицы кремнезема (МЧК), обладающие большими удельной поверхностью и объемом пор [17,18]. Традиционно, для синтеза целевых веществ в мезопорах

используют жидкостной метод, а именно заполнение пор темплата раствором или расплавом прекурсора с его последующим разложением и синтезом в порах целевого вещества. Ранее таким способом нами были синтезированы металлы [19], оксиды [20,21], нитриды [22], углеродные наноточки [23,24]. В качестве темплата использовали монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема (МСМЧК) [25,26]. Благодаря строго одинаковой форме и размеру МСМЧК (среднеквадратичное отклонение диаметров менее 10%) при синтезе целевого вещества достигается идентичность условий протекания реакций внутри каждой частицы, а монодисперсные мезопоры обуславливают одинаковый размер формирующихся в них материалов.

В настоящей работе темплатным методом получены монодисперсные сферические нанопористые частицы кремния ( $np\text{-Si}$ ) субмикронного размера. Для получения целевого вещества в порах МСМЧК применен газофазный прекурсор. Кремний синтезирован в порах МСМЧК термическим разложением моносилана ( $\text{SiH}_4$ ), затем  $\text{SiO}_2$  удален с помощью травления водным раствором HF. Проведена характеристика синтезированных частиц  $np\text{-Si}$  методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического светорассеяния, спектроскопии фотолюминесценции и рамановского рассеяния. Продемонстрировано, что после вытравливания материала темплата частицы  $np\text{-Si}$  сохраняют сферическую форму и не распадаются с образованием мелких фрагментов. Частицы  $np\text{-Si}$  имеют размер, равный размеру исходных МСМЧК, и среднеквадратичное отклонение диаметров менее 10%. Показано, что частицы  $np\text{-Si}$  люминесцируют в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра.

## 2. Методика эксперимента

Монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема диаметром 420 нм синтезированы путем гидролиза тетраэтоксисилана в этаноле-водно-аммиачной среде при температуре 55°C в присутствии структурообразующего вещества цетилтриметиламмоний бромида в мольном соотношении реагентов 1:60:370:230:0.2 соответственно. Для удаления органических веществ синтезированные частицы были отожжены на воздухе при температуре 550°C. Среднеквадратичное отклонение диаметров частиц составило менее 6%, диаметр мезопор  $3.1 \pm 0.15$  нм, объемная доля пор  $\sim 50\%$  об. от объема частиц, удельная поверхность  $750 \text{ м}^2/\text{г}$ . Метод синтеза частиц  $\text{SiO}_2$  позволяет управлять внешним диаметром и пористой структурой МСМЧК. Подробно методика синтеза частиц описана в работах [17,25,26].

Для введения кремния в поры МСМЧК использовался модифицированный метод термического разложения моносилана, ранее разработанный нами для введения кремния в макропоры искусственных опалов [27,28]. Газовая смесь  $\text{SiH}_4$  (5%) с  $\text{Ar}$  (объемный расход смеси  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$  (scm)) проходила через кварцевый реактор с внешним резистивным нагревателем. В реакторе в кварцевом тигле находился порошок МСМЧК массой 1 г, толщина слоя МСМЧК не превышала 1 мм. Давление в реакторе было равным 1 атм. В реакторе поддерживалась постоянная температура 450°C. Продолжительность синтеза составила 20 ч.

Для удаления  $\text{SiO}_2$  частицы МСМЧК/Si помещались в 0.015 М водный раствор плавиковой кислоты. Продолжительность травления составляла 10 ч. Полученные частицы *np*-Si многократно редиспергировались в деионизованной воде (10 МОм) под действием ультразвука, затем осаждались центрифугированием. Выход конечного продукта составил 0.6 г частиц *np*-Si на 1 г МСМЧК.

Исследования морфологии частиц *np*-Si выполнены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100F. Для приготовления образца для ПЭМ-исследований частицы наносились на поддерживающую пленку из ультратонкой графеновой бумаги. Адсорбционно-структурные исследования проведены на анализаторе ASAP 2020 фирмы „Micromeritics“ при температуре 77 К с применением азота в качестве адсорбата. Значение удельной поверхности частиц *np*-Si выполнено методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам рассчитано с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП), как описано ранее в работах [17,25,26]. Объем пор вычислялся из изотерм адсорбции при относительном давлении  $P/P_0 = 0.994$ . Распределение частиц *np*-Si по размерам регистрировалось методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе Malvern Zetasizer Nano при температуре 25°C.

Рамановские спектры и спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на спектрометре Horiba Jobin Yvon

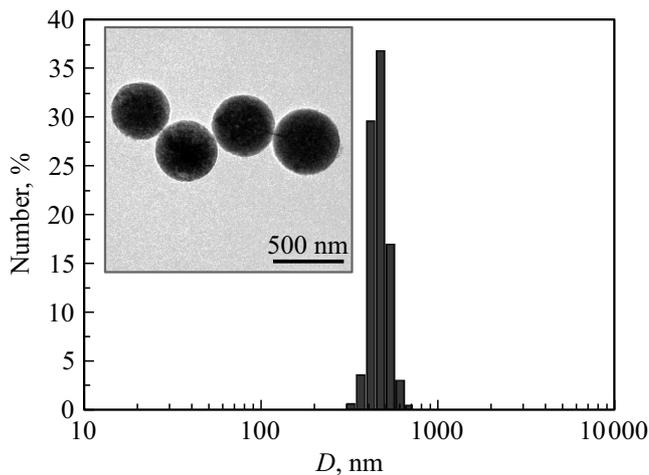
T64000 с использованием в качестве источника излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ). Спектрометр был оснащен конфокальным микроскопом, что позволяло фокусировать лазерный луч в пятно размером  $\sim 1.5 \text{ мкм}$ . Плотность возбуждения  $P_{\text{exc}}$  на поверхности образца при измерении рамановских спектров и спектров ФЛ не превышала  $1 \text{ кВт}/\text{см}^2$ . Калибровка спектрометра проводилась по лазерной линии и по линии тестового образца Si(111).

## 3. Результаты и обсуждение

Использование метода термического разложения моносилана в мезопорах частиц темплата позволило равномерно заполнить МСМЧК кремнием. Реализация равномерного заполнения стала возможна также благодаря особенностям внутренней структуры мезопористых частиц кремнезема. МСМЧК состоят из  $\sim 10$ –15 нм блоков плотноупакованных трубок  $\text{SiO}_2$  (внутренний диаметр  $\sim 3$  нм, внешний  $\sim 4$  нм), причем блоки разориентированы друг относительно друга [17,25,26]. Между блоками имеются мезопоры размером 3–7 нм [17,18,25], которые выполняют роль транспортных пор. Благодаря небольшой длине трубок  $\text{SiO}_2$  (10–15 нм) и наличию транспортных пор между блоками обеспечивается эффективный доступ  $\text{SiH}_4$  в мезопоры МСМЧК и удаление газообразных продуктов разложения.

В отличие от процесса заполнения макропор искусственных опалов кремнием [27–29], в котором был реализован конвективный массоперенос газовой смеси через поры темплата, в порах МСМЧК имеет место диффузия  $\text{SiH}_4$  внутрь частиц вследствие градиента концентрации (парциального давления) силана, обусловленного адсорбционными свойствами поверхности мезопор. По-видимому,  $\text{SiH}_4$  в первую очередь адсорбируется внутренней поверхностью трубок  $\text{SiO}_2$ , где и начинает разлагаться, образуя Si. Затем разложение  $\text{SiH}_4$  проходит на поверхности блоков  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с образованием кремния в пространстве между блоками. Формируется прочный разветвленный „каркас“ из Si, и вследствие этого после заполнения МСМЧК кремнием и последующего вытравливания  $\text{SiO}_2$  водным раствором HF удается получить сферические частицы Si той же формы и размера, что и исходные частицы мезопористого кремнезема. Таким образом, благодаря монодисперсности частиц темплата удалось синтезировать монодисперсные частицы нанопористого кремния (рис. 1). По данным ДСР, диаметр частиц *np*-Si составил  $425 \pm 40$  нм.

Микроскопические исследования подтверждают реализацию равномерного заполнения пор МСМЧК и получение монодисперсных сферических частиц пористого кремния после вытравливания темплата (рис. 1, 2). На ПЭМ-изображениях высокого разрешения (ВРПЭМ) наблюдается ярко выраженная пористая структура (рис. 2, b). Отметим, что разбавленный раствор HF (0.015 М) позволяет селективно вытравить  $\text{SiO}_2$  из ком-



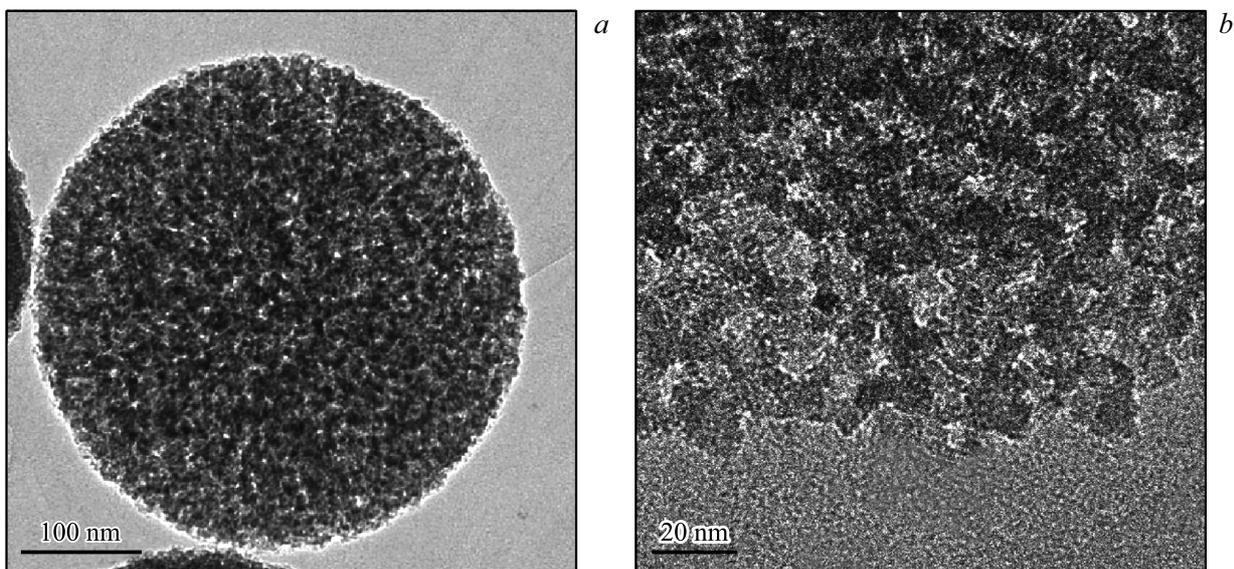
**Рис. 1.** Распределение диаметров частиц *np*-Si, измеренное методом ДСР. На вставке показано ПЭМ-изображение группы частиц.

позитных частиц  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , не растворяя Si, поскольку для травления последнего требуется окислитель, например,  $\text{HNO}_3$ .

На рис. 3 приведены результаты адсорбционно-структурного анализа кремниевых частиц. На изотерме адсорбции наблюдается широкий гистерезис в области относительных давлений  $P/P_0 = 0.5-1$ , свидетельствующий о наличии крупных мезопор, которые видны на увеличенном ПЭМ-изображении (рис. 2, *b*). Частицы обладают удельной поверхностью  $255 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор  $0.54 \text{ см}^3/\text{г}$ . Высокие значения удельной поверхности и объема пор позволяют, в перспективе, использовать полученные частицы *np*-Si в качестве наноконтейнера для токсичных химиопрепаратов в системах адресной доставки лекарств [1,3,9–11].

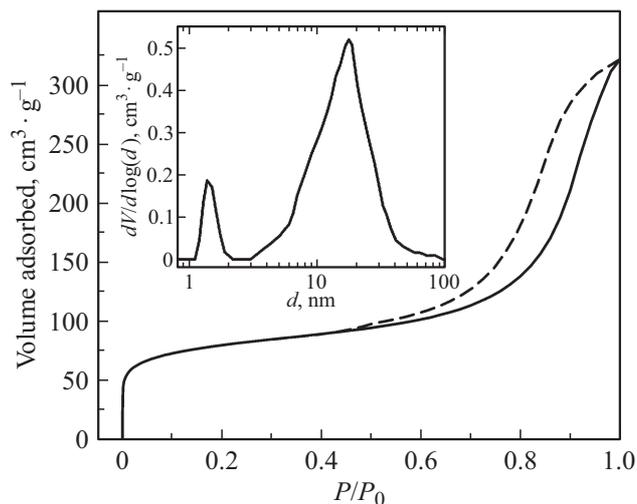
На рис. 3 (см. вставку) приведено распределение пор по размерам. Наблюдается отчетливый максимум распределения микропор при 1.4 нм. Кроме того, в образце имеются мезопоры размерами от 3 до  $\sim 50$  нм с максимумом распределения в области 16 нм, что приблизительно равно размеру блоков плотноупакованных трубок  $\text{SiO}_2$  в исходных МСМЧК. Такое изменение обусловлено, по-видимому, особенностями разложения  $\text{SiH}_4$  и формирования Si внутри МСМЧК. По-видимому, при температуре  $450^\circ\text{C}$  образование Si, вследствие терморазложения  $\text{SiH}_4$ , происходит преимущественно вблизи торцов трубок  $\text{SiO}_2$ . Силан разлагается, успев проникнуть внутрь МСМЧК по транспортным порам, но не успевая продиффундировать в глубь трубок. Торцы цилиндрических мезопор МСМЧК закупориваются, препятствуя дальнейшему заполнению трубок  $\text{SiO}_2$  кремнием. В результате слой Si формируется преимущественно на внешней поверхности блоков плотноупакованных трубок  $\text{SiO}_2$ . Однако, благодаря заполнению транспортных мезопор между разориентированными друг относительно друга блоками [17,18,25], происходит образование прочного „каркаса“ из Si по всему объему МСМЧК и поэтому после вытравливания  $\text{SiO}_2$  частицы *np*-Si не распадаются на фрагменты.

На рис. 4, кривая 1 представлен рамановский спектр синтезированных частиц *np*-Si. Видно, что в спектре наблюдаются широкие полосы, характерные для аморфного Si, соответствующие четырем раман-активным фоновым модам: TO (положение максимума при  $475 \text{ см}^{-1}$ ), LO ( $380 \text{ см}^{-1}$ ), LA ( $310 \text{ см}^{-1}$ ), TA ( $150 \text{ см}^{-1}$ ) [30]. В спектре частиц также присутствует полоса (отмечена стрелкой), соответствующая TO фоновой моде нанокристаллического Si [31–34]. Исходя из данных рамановской спектроскопии можно утверждать, что Si, образующий частицы *np*-Si, является аморфно-нанокристаллическим. С целью увеличения объемной доли

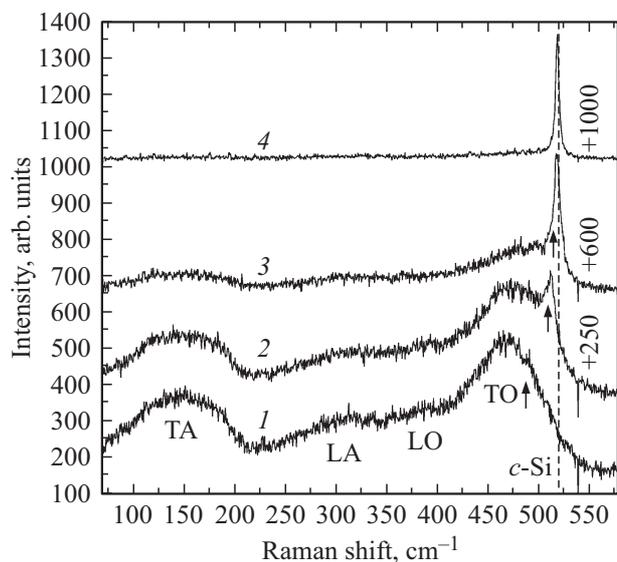


**Рис. 2.** ПЭМ (*a*) и ВРПЭМ (*b*) изображения частицы *np*-Si.

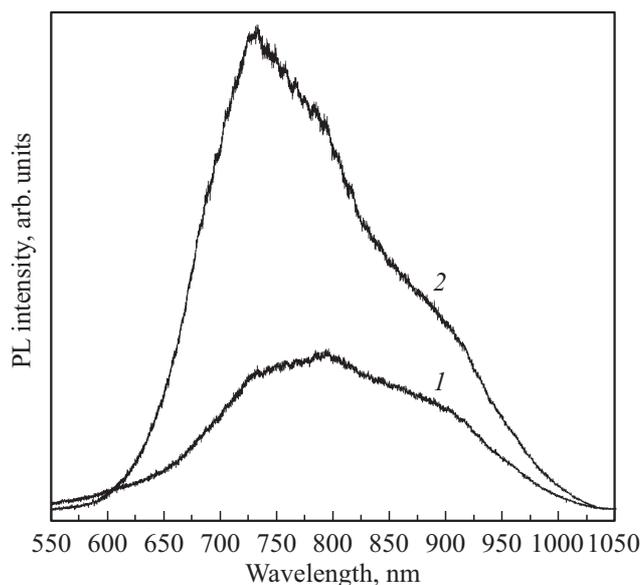
нанокристаллического Si проводился лазерный отжиг с мощностью  $P_{\text{exc}} = 5\text{--}20 \text{ кВт/см}^2$  продолжительностью 1 мин. Видно, что по мере увеличения интенсивности лазерного излучения в спектре частиц *np*-Si возгорается узкая полоса (рис. 4). Максимум данной полосы, соответствующей ТО моде Si, смещается в высокочастотную область спектра с  $491 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1) до  $519 \text{ см}^{-1}$  (кривая 4), что свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов Si [35–38].



**Рис. 3.** Изотерма адсорбции азота на частицах *np*-Si при 77 К. На вставке приведено распределение размеров пор, рассчитанное методом НТФП.



**Рис. 4.** Рамановские спектры частиц *np*-Si.  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ ,  $P_{\text{exc}} = 1 \text{ кВт/см}^2$ ,  $T = 300 \text{ К}$ . Мощности лазерного отжига длительностью 1 мин, которому подвергались частицы перед регистрацией спектров: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20 кВт/см<sup>2</sup>. На рисунке обозначены раман-активные фоновые моды кремния. Стрелками отмечены ТО фоновые моды нанокристаллического Si в спектрах. Пунктирной линией показано положение ТО моды кристаллического кремния.



**Рис. 5.** Спектры ФЛ частиц *np*-Si.  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ ,  $P_{\text{exc}} = 0.1 \text{ кВт/см}^2$ ,  $T = 300 \text{ К}$ . Мощности лазерного отжига длительностью 1 мин, которому подвергались частицы перед регистрацией спектров: 1 — 0, 2 — 10 кВт/см<sup>2</sup>.

В спектре фотолюминесценции частиц *np*-Si присутствуют широкие полосы в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах (рис. 5), наблюдавшиеся ранее в спектрах ФЛ нанокристаллического Si [37,39–42]. После лазерного отжига мощностью  $P_{\text{exc}} = 5\text{--}10 \text{ кВт/см}^2$  в течение 1 мин интенсивность ФЛ возрастает в 2–3 раза. Наличие ФЛ в спектральной области, соответствующей окну прозрачности биологических тканей [43], обуславливает возможность использования полученных частиц в качестве люминесцентного маркера для контроля локализации частиц *np*-Si в организме.

#### 4. Заключение

В настоящей работе синтезированы субмикронные нанопористые частицы кремния посредством термического разложения моносилана в мезопорах темплата (монодисперсных частиц аморфного кремнезема) и последующего жидкостного травления материала темплата. Разработанный технологический подход и особенности внутренней структуры темплатных частиц *a*-SiO<sub>2</sub> позволили добиться сферичности и монодисперсности получаемых частиц нанопористого Si, среднеквадратичное отклонение их диаметров не превышает 10%. По данным адсорбционно-структурного анализа синтезированные частицы нанопористого Si обладают большими удельной поверхностью  $250 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор  $0.5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Размер пор варьируется от единиц до нескольких десятков нанометров. Продемонстрировано, что полученные частицы люминесцируют в видимом и ближнем ИК

спектральных диапазонах. Отжиг частиц приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции.

Полученные частицы могут, в перспективе, использоваться в медицине в качестве биоразлагаемых наноконтейнеров для лекарственных препаратов, одновременно являющихся люминесцентными маркерами.

## Благодарности

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по государственному заданию 0040-2019-0012.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.-H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor. *Nature Materials*, **8**, 331 (2009).
- [2] Q. Shabir, A. Pokale, A. Loni, D.R. Johnson, L.T. Canham, R. Fenollosa, M. Tymczenko, I. Rodríguez, F. Meseguer, A. Cros, A. Cantarero. *Silicon*, **3**, 173 (2011).
- [3] H.A. Santos. *Porous silicon for biomedical applications* (Elsevier Ltd, 2014).
- [4] J.G. Croissant, Y. Faticiev, N.M. Khashab. *Adv. Mater.*, **29**, 1604634 (2017).
- [5] L. Canham. *Properties of porous silicon* (INSPEC/IEE, London, 1997).
- [6] R. Anthony, U. Kortshagen. *Phys. Rev. B*, **80**, 115407 (2009).
- [7] R. Mazzaro, F. Romano, P. Ceroni. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 26507 (2017).
- [8] B. Bruhn, B.J.M. Brenny, S. Dekker, I. Doğan, P. Schall, K. Dohnalová. *Light: Sci. Applications*, **6**, e17007 (2017).
- [9] E.J. Anglin, L. Cheng, W.R. Freeman, M.J. Sailor. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **60**, 1266 (2008).
- [10] J. Salonen, A.M. Kaukonen, J. Hirvonen, V.-P. Lehto. *J. Pharmaceutical Sci.*, **97**, 632 (2008).
- [11] D.S. Kumar, D. Banji, B. Madhavi, V. Bodanapu, S. Dondapati, A.P. Sri. *Int. J. Pharmacy Pharmaceutical Sci.*, **1**, 8 (2009).
- [12] R.J. Martin-Palma, M. Manso-Silvan, V. Torres-Costa. *J. Nanophotonics*, **4**, 042502 (2010).
- [13] H.A. Santos, E. Makila, A.J. Airaksinen, L.M. Bimbo, J. Hirvonen. *Nanomedicine*, **9**, 535 (2014).
- [14] V. Stojanovic, F. Cunin, J.O. Durand, M. Garcia, M. Gary-Bobo. *J. Mater. Chem. B*, **4**, 7050 (2016).
- [15] Y. Geng, P. Dalhaimer, S. Cai, R. Tsai, M. Tewari, T. Minko, D.E. Discher. *Nature Nanotechnology*, **2**, 249 (2007).
- [16] S. Rahmani, J.-O. Durand, C. Charnay, L. Lichon, M. Ferid, M. Garcia, M. Gary-Bobo. *Solid State Sci.*, **68**, 25 (2017).
- [17] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Microporous Mesoporous Mater.*, **223**, 225 (2016).
- [18] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, D.A. Kirilenko, V.V. Sokolov, V.G. Golubev. *Microporous Mesoporous Mater.*, **258**, 205 (2018).
- [19] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко, В.Г. Голубев. *ФТТ*, **56**, 995 (2014).
- [20] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. *J. Nanopart. Res.*, **17**, 82 (2015).
- [21] Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.Н. Смирнов, М.А. Яговкина, В.Ю. Григорьев, В.В. Романов, D.R. Yakovlev, В.Г. Голубев. *ФТТ*, **59**, 1598 (2017).
- [22] Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.Н. Смирнов, М.А. Яговкина, D.R. Yakovlev, В.Г. Голубев. *ФТП*, **52**, 1000 (2018).
- [23] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Кириленко, С.В. Коныхин, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев. *ФТТ*, **58**, 2454 (2016).
- [24] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, M.K. Rabchinskii, A.V. Shvidchenko, M.V. Baidakova, D.A. Kirilenko, S.V. Koniakhin, V.V. Shnitov, V.V. Sokolov, P.N. Brunkov, A.T. Dideikin, Ye.M. Sgibnev, L.Yu. Mironov, D.A. Smirnov, A.Ya. Vul', V.G. Golubev. *Nanoscale*, **10**, 13223 (2018).
- [25] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. *Физика и химия стекла*, **37**, 38 (2011).
- [26] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Nanotechnology*, **24**, 155601 (2013).
- [27] В.Н. Богомолов, В.Г. Голубев, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Прокофьев, В.В. Ратников, Н.А. Феоктистов, Н.В. Шаренкова. *Письма ЖТФ*, **24**, 90 (1998).
- [28] N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, V.V. Ratnikov, J. Sloan, L.M. Sorokin. *Semicon. Sci. Technol.*, **16**, 955 (2001).
- [29] V.N. Bogomolov, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, R. Schwarz, J. Sloan, L.M. Sorokin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266/269**, 1021 (2000).
- [30] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6999 (1995).
- [31] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A.R. Pennisi, G. Compagnini, S. Battiato, R. Puglisi, S. La Rosa. *Eur. Phys. J. B*, **46**, 457 (2005).
- [32] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A.R. Pennisi, S. La Rosa. *Phys. Rev. B*, **73**, 033307 (2006).
- [33] S.K. Gupta, P.K. Jha. *Solid State Commun.*, **149**, 1989 (2009).
- [34] X. Jia, Z. Lin, T. Zhang, B. Puthen-Veetil, T. Yang, K. Nomoto, J. Ding, G. Conibeer, I. Perez-Wurfl. *RSC Adv.*, **7**, 34244 (2017).
- [35] A.B. Pevtsov, V.Yu. Davydov, N.A. Feoktistov, V.G. Karpov. *Phys. Rev. B*, **52**, 955 (1995).
- [36] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **39**, 1348 (1997).
- [37] V.Y. Timoshenko, K.A. Gonchar, I.V. Mirgorodskiy, N.E. Maslova, V.E. Nikulin, G.K. Mussabek, Y.T. Taurbaev, E.A. Svanbayev, T.I. Taurbaev. *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 349 (2011).
- [38] . Doğan, M.C.M. van de Sanden. *J. Appl. Phys.*, **114**, 134310 (2013).
- [39] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Solid State Commun.*, **102**, 533 (1997).

- [40] M. Baran, B. Bulakh, N. Korsunskaya, L. Khomenkova, J. Jedrzejski. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **27**, 285 (2004).
- [41] E. Tuğay, R. Turan. *J. Nanosci. Nanotechnology*, **16**, 4052 (2016).
- [42] Z. Remes, J. Stolchík, A. Purkrt, M. Ledinský, J. Kupčík. *Ceramics-Silikáty*, **61**, 136 (2017).
- [43] A.M. Smith, M.C. Mancini, S. Nie. *Nature Nanotechnology*, **4**, 710 (2009).

Редактор Г.А. Оганесян

## Template synthesis of monodisperse spherical nanoporous silicon particles of submicron size

*D.A. Kurdyukov, N.A. Feoktistov, D.A. Kirilenko,  
A.N. Smirnov, V.Yu. Davydov, V.G. Golubev*

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Monodisperse spherical nanoporous silicon (*np*-Si) particles of submicron size were fabricated by use of mesoporous silica particles as a template. Silicon was synthesized by thermal decomposition of monosilane within the mesopores, and then the template material (*a*-SiO<sub>2</sub>) was removed by wet etching technique. The particles obtained have narrow size scatter (< 10%), large specific surface area (250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and pore volume (0.5 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). It was shown that *np*-Si particles exhibit photoluminescence in Vis–NIR spectral range.