МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Формування та визначення характеристик багатошарових структур поруватого кремнію

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки 4 року навчання
Єлизавети ПОЛІЩУК

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри фізики металів
Вікторія ШЕВЧЕНКО

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «10» червня 2021р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2021

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____ 2021р.

Анотація

Єлизавета ПОЛІЩУК. Формування та визначення характеристик багатошарових структур поруватого кремнію.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2021.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент, Вікторія ШЕВЧЕНКО, доцент кафедри фізики металів.

В роботі методом електрохімічного травлення виготовлені шари мезопоруватого кремнію з поруватістю 40-72% та багатошарові періодичні структури, що складалися з двох типів шарів, різниця поруватостей яких складала 21-23%, а різниця показників заломлення, оцінених з використанням моделі ефективного середовища Бруггемана, сягала 0,59-0,66. Виміряно спектри відбивання таких структур в області 0,8 - 4 мкм та показано, що центральна довжина хвилі області з високим коефіцієнтом відбивання узгоджується з розрахованою величиною довжини хвилі максимуму відбивання.

Ключові слова: поруватий кремній, показник заломлення, модель ефективного середовища, спектр відбивання.

Summary

Yelyzaveta POLISHCHUK. Formation and determination of characteristics of multilayer structures of porous silicon.

Bachelor qualification work in the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metal. – Kyiv. – 2021.

Research supervisor: Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor Victoria SHEVCHENKO, Associate Professor of the Department of Metal Physics.

In the work by electrochemical etching, layers of mesoporous silicon with porosity of 40-72% and multilayer periodic structures consisting of two types of layers, the difference of porosity of which was 21-23%, and the difference of refractive indices estimated using Bruggeman's effective medium model 0.59-0.66. The reflection spectra of such structures in the region of 0.8 - 4 μm were measured and it was shown that the central wavelength of the region with a high reflection coefficient agrees with the calculated value of the wavelength of the reflection maximum.

Key words: porous silicon, refractive index, effective medium model, reflection spectrum.

Зміст

Вступ 4

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 5

1.1. Формування поруватого кремнію: методики та механізми поросифікації 5

1.2. Оптичні властивості поруватого кремнію та структур на його Основі 7

1.3. Перспективні напрямки використання поруватого кремнію 10

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 11

2.1. Отримання зразків поруватого кремнію з різними поруватостями та багатошарових структур 11

2.2. Методи вивчення структури зразків ПК. Визначення поруватості 15

2.3. Розрахунок показника заломлення за моделлю ефективного середовища 16

2.4. Виміри спектрів відбивання та пропускання в ІЧ діапазоні 17

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ……..18

3.1. Структура шарів мезопоруватого кремнію, виготовлених за різних умов …… ……..…20

3.2. Формування багатошарових структур та дослідження їх спектрів відбивання 27

IV. ВИСНОВКИ 37

V. СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 38

Вступ

Значний інтерес до поруватого кремнію (ПК) пояснюється широким спектром перспективних напрямків його застосування. Завдяки варіюванню умов синтезу можна отримувати матеріал з різною структурою, завдяки чому поруватий кремній набуває унікальних фізичних властивостей, в тому числі оптичних. З практичної точки зору цікавим є створення структур, що складаються з декількох шарів поруватого кремнію з різною поруватістю та морфологією пор, наприклад, світловодів. Завдяки можливості синтезувати ПК з різною шириною забороненої зони, спектру поглинання в області сонячного випромінювання, високій фотопровідності шаруваті пористі структури є дуже привабливими для фотовольтаїки. Однак, зважаючи на такі властивості ПК як велика площа поверхні та біосумісність, найбільш перспективним є використання багатошарових періодичних структур в сенсориці і, особливо, в біосенсориці. Однією з суттєвих переваг мультишарових структур на основі ПК є простота синтезу та можливість реалізації значної різниці показників заломлення різних шарів.

Для створення Бреггівських дзеркал високої якості необхідно відпрацювати методику формування мультишарових періодичних структур з великою кількістю періодів, однорідних за товщиною, з чіткими границями між шарами, якомога більшою різницею показників заломлення шарів (поруватостей) та дослідити взаємозв’язок структурних характеристик багатошарових структур з їх оптичними властивостями. Отже, метою даної роботи було відпрацювання методики формування багатошарових періодичних структур на основі ПК та встановлення взаємозв’язку між їх структурними характеристиками та спектрами відбивання.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Формування поруватого кремнію: методики та механізми поросифікації

На сьогодні існує декілька способів створення поруватого кремнію. Основним звичайно залишається метод електрохімічного травлення, але є й ряд альтернативних технік. Такими стали методи хімічного травлення без застосування освітлення та електричного поля в травнику, що вміщує окиснювальний агент (суміш HF, HNO3).

- Метод хімічного травлення кремнію в паровій фазі
- Метод фотохімічного травлення
- Метод метал-стимульованого травлення кремнію

Розглянемо детальніше основний спосіб створення поруватого кремнію. Таким є метод електрохімічного травлення. Основні переваги цього методу це те, що він дає змогу в широких межах видозмінювати поруватість та товщину шарів поруватого кремнію а також, що не менш важливо забезпечує їх високу відтворюваність. Суть цього методу полягає в тому, що пластину монокристалічного кремнію стравлюють в електроліті на основі плавикової кислоти, в наслідок чого утоворюються поруваті шари. Відбуваються багатоступінчасті електрохімічні реакції, через дію додатного потенціалу на поверхні монокристалічного кремнію. Коли продукти анодних реакцій не мають здатності розчинятися, тоді на поверхні поруватого кремнію утворюються пасивувальна плівка, і анодний процес припиняється. Якщо ж продукти реакцій розчинні, за такої умови стає можливим утворення поруватого анодного шару і електрополірування поверхні. В залежності від умов анодування продукти реакцій бувають різними і можуть утворюватися мікропоруватий, мезопоруватий або макропоруватий кремній або електрополірування [6].

Структура шарів поруватого кремнію, як показують численні дослідження залежить від декількох чинників. Основні з них це параметри

анодування, після анодна обробка та з рештою тип кремнієвої підкладки й концентрація легувальної домішки в ній.

Однією з найзагальніших характеристик поруватого кремнію є поруватість. На сьогодні 95% це найбільший показник поруватості який змогли отримати. При дослідженні цієї макроскопічної величини знайдено закономірність яка полягає у зв'язку між збільшенні чи зменшенні пор та відстані між порами при зростанні густини струму в процесі травлення.

Необхідно зазначити, що чим більше ми проходимо в глиб шарів тим меншу поруватість ми можемо спостерігати, іншими словами шари мають від'ємний градієнт поруватості. Причиною такої не однорідності в тонких плівках стає саме процес появи пор. А для товстих шарів спостерігається, що важливу роль грає вторинне хімічне травлення, тому що верхні шари знаходяться в процесі травлення довше ніж нижні.

Якщо умови при яких відбувається порування є постійними, то й поруватість по всій глибині зразка так само буде постійною, при чому якщо збільшувати час травлення тоді збільшується товщина шару поруватого кремнію. Важливою ознакою морфології поруватого кремнію є підкладка, тобто планарність границі поруватого кремнію. Між іншим процес поруватості регулюється за рахунок механізму зворотного зразку з яким і пов'язують цей факт.

Пори можуть розповсюджуватися не лише в глиб зразка, а й в бік. Такий ефект можна пояснити тим, що одна з пор починає рости швидше і випереджає інші при такій умові вона рухається й у бокові напрямки, але при таких умовах ріст пор уповільнюється через більшу витрату реагентів.

В цілому пори в поруватому кремнію набувають різних конфігурацій. Можуть мати різний напрямок росту пор, тобто орієнтацію, як зазначено вище, розгалуження пор. Різною також може бути ступінь заповнення пор для макропор. Та за галом поруватий кремній має певну неоднорідність за глибиною.

На морфологію пор можуть впливати декілька чинників одним з яких може бути концентрація легуючих домішок. Слід зазначити, що цей чинник буде важливим не завжди, так наприклад для слабко легованих підкладок поруватого кремнію цей ефект дуже слабким[5].

1.2Оптичні властивості поруватого кремнію та структур на його основі

Про існування видимої інтенсивної фотолюмінесценції поруватого кремнію при кімнатній температурі світ дізнався в 1990 році. На сьогодні відомо що за спектральнім положенням в поруватому кремнії виділяють чотири окремі смуги фотолюмінесценції, з них найкращім чином в спектрах спостерігаються червона смуга. Для пояснення природи цього ефекту вченими було запропоновано значну кількість моделей які враховували усі особливості даної структури також розмір площі внутрішньої поверхні разом з різними сполуками які включають цю поверхню [18]. Усі моделі загалом можна поділити на три групи:

- моделі, в яких припускається, що специфічні властивості кремнієвої структури пояснюють природу люмінесценції;
- моделі, що свідчать про виключну роль кремнієвих сполук у випромінювальній рекомбінації в поруватому кремнії;
- моделі які враховують внесок у фотолюмінесценцію як нанорозмірної кремнієвої структури, так і сполук на поверхні цієї наноструктури [17].

У зв’язку з великим прогресом на ринку фотоелектричної енергії, зростав інтерес до пристроїв для отримання більш ефективних сонячних елементів з низькою вартістю та дослідницької діяльності на основі нових матеріалів. Таким матеріалом став поруватий кремній через його цінні властивості, такі як анти-відбиваюче покриття, яке покращує ефективність фотоелектричного перетворення [1].

Електрохімічне травлення вважається найбільш підходящим методом отримання однорідного пористого кремнію для подальшого використовування його, як анти-відбиваючого покриття. Такий анти-

відбиваючий шар перед сонячним елементом використовують для зменшення втрат світла. Загальне відбивання поруватого кремнію вимірювали в діапазоні довжин хвиль 400–1100 нм. Утворення такого шару різко зменшує коефіцієнт відбиття зразка за рахунок захоплення світла в утворені пори [19]

Утворені пори в кремнії N-типі рівномірно розподілені по поверхні зразка з невеликим розміром, що свідчить про ізотропну та однорідну дію HF. Однак у випадку кремнію P-типу травлення є анізотропним; це спричинює утворення великих траншів, що складаються з пор в нижньому шарі. Товщина шару поруватого кремнію та його пористість змінюються лінійно залежно від часу анодування та щільності струму. Також завдяки розміру пор та розподілу, можна побачити, що шар поруватого кремнію, сформований на кремнії N-типу, виявляє кращу анти-рефлекторну активність, ніж кремній P-типу, роблячи отримані шари важливим інструментом у сонячній батареї [10],[14].

Фотонні кристали- це такі композиційні середовища, які мають неоднорідне періодичне впорядкування. Рух світла в такому середовищі схожий на поширення електрона в періодичному потенціалі кристала. Для деякого спектрального діапазону інтерференція хвиль призводить до заборони на поширення світла, і виникає так звана фотонна заборонена зона.

Такі фотонні кристали можна зробити беручи за основу поруватий кремній. Макроскопічні структури які створюють за допомогою фотоелектрохімічного травлення із кремнію p-типу, називають дво- та тривимірними фотонними кристалами з забороненою зоною (ФЗЗ) в інфрачервоному діапазоні. Формування тривимірних фотонних кристалів обумовлене періодичною зміною інтенсивності, які призводять до зміни діаметра пор [12],[13].

Розглянемо оптично неоднорідне середовище під яким ми розуміємо, композитні середовища в яких, розміри складових компонентів або відстані між ними співпадають з довжиною оптичної хвилі. Прикладом таких систем можуть бути невпорядковані середовища, які мають значне розсіювання або

середовища в яких упорядковано відбувається чергування областей з різними показниками заломлення, наприклад періодично. Одна система повинна враховувати інтерференції розсіяних і інша відбитих хвиль відповідно.

На основі поруватого кремнію сформовані й одновимірні фотонні кристалічні структури, які мають лінійні оптичні властивості які ми розглянемо детальніше. На основі поруватого кремнію одновимірні фотонно-кристалічні структури були отримані за допомогою періодичного чергування густини струму при електрохімічному травленні кристалічного кремнію. В основному такі багатошарові структури описують за допомогою вимірювання їх відбиття або пропускання, а фотонна заборонена зона визначається ефективними показниками заломлення шарів поруватого кремнію та їх товщинами[16].

Формування одновимірних фотонних шарів кристалів можливе при використанні шарів поруватого кремнію з властивістю подвійного променезаломлення, а положення фотонних заборонених зон залежить від поляризації. Такі багатошарові структури можуть бути корисні для створення дихроїчних дзеркал і фільтрів.

Напівпровідникові багатошарові Бреггівські дзеркала можна виготовляти за допомогою молекулярно-променевої епітаксії, але через технологічну складність, тому такі дзеркала виготовляюють із поруватого кремнію методом електрохімічного травлення кремнієвої пластини, на якій формується шарувата структура. Показник заломлення шару поруватого кремнію залежить від величини поруватості, який, у свою чергу, визначається умовами електрохімічного травлення. При створенні Бреггівських дзеркал важливу роль відіграє контроль параметрів шарів, що вирощують. Звичайно їх параметри можна оцінити в кінці процесу створення деркала, знявши спектр відбиття. Проте бажано мати можливість контролювати параметри окремих шарів ПК під час його росту і за необхідності впливати на процес росту [7].

Розглянимо модель ізотропного ефективного середовища Бруггемана. Вона опирається на вирішенні задачі електростатики про локальне поле в кулі. Таку модель часто використовують, коли не можливо виділити матрицю і включення тобто статистичне середовище. Якщо розглянути середовище утворене двома матеріалами, то можна побачити, що в такій моделі кожна частина поміщена не в середовище матриці, а в ефективне середовище з деякою ефективною діелектричною проникністю, яка відрізняється від діелектричної проникності кожного з компонентів. За допомогою припущення, що на кожну кулю діє поле, яке є усередненим по всьому об'ємі можемо сказати, що даному випадку два компоненти які формують нанокомпозитне середовище, рівноправні. Однак для застосування моделі Бруггемана є умова суть якої полягає в обмеженні на фактори заповнення, яке обумовлене вимогою контакту між нанокластерами.

Якщо проаналізувати оптичні властивості поруватого кремнію на основі моделі ефективного середовища можна прийти до висновку, що для мезопоруватого кремнію не дуже великої поруватості модель Бруггермана дає достатньо задовільні результати. Для мікропоруватого кремнію, через розмір нанокристалів, які складають одиниці нанометрів, таку модель можна застосовувати враховуючи квантоворозмірний ефект [9].

1.3. Перспективні напрямки використання поруватого кремнію

На сьогодні галузей застосування поруватого кремнію є велика кількість від електроніки до медицини. Наприклад здатність поруватого кремнію до біодеградації в фізіологічному оточенні зі швидкістю розчинення за деяких умов дало змогу використовувати цей матеріал для діагностики та лікування широкого спектру захворювань. На відміну від монокристалів кремнію фізичні і хімічні властивості поруватого кремнію зазнають значних змін. Іншими словами, внесок вільної поверхневої енергії в вільну енергію поруватого кремнію в цілому виявляється досить великий, щоб помітно підвищити його хімічний потенціал. В результаті різко зростає хімічна активність в окисно-відновних реакціях [2].

Незвичайні оптичні та електричні властивості поруватого кремнію дозволяють використовувати його в якості сенсора для діагностики і лікування захворювань, а також для лікарського скринінгу. Міцність і біосумісність матеріалу сприяють широкому застосуванню поруватого кремнію в ортопедії і тканинної інженерії [4].

Великий інтерес проявляється до розробок і дослідженню стабільних і відтворюваних за характеристиками мембран, здатних до сепарації молекул за розмірами. Процес створення окремо розташованих або само підтримуючих (freestanding або self-supporting) мембран поруватого кремнію, як правило, включає кілька етапів [8].

Перш за все, здійснюється формування на пластині кремнію поруватого шару з контрольованою морфологією пор. Розміри пор по діаметру і глибині, повинні бути рівні з розмірами необхідних для фільтрації молекул.

На другому етапі здійснюється відділення пористого шару від підкладки кремнію. Для цієї мети може використовуватися залежність діаметра пор від інгредієнтому складу електроліту або зміни щільності анодного струму в процесі травлення. Збільшенням діаметра на дні пори таким чином, щоб сталося суцільне перекриття суміжних пор, можна здійснити відділення пористого шару від підкладки. Слід зазначити, що для мембран, сформованих таким способом, характерна висока крихкість, яка пов'язана з характеристиками міцності характеристиками ПК [3].

Окремо варто відзначити великі перспективи застосування пористого кремнію для створення датчиків вологості, газових, хімічних і біологічних сенсорів. Принцип дії таких датчиків заснований на впливі зовнішніх молекул на електронний стан поверхні. Газочутливі сенсорні пристрої, що виготовляються за мікроелектронної технології, можуть бути реалізовані на використанні аналітичного відгуку різної фізичної природи. Датчики, в яких сенсорний ефект обумовлений зміною електрофізичних характеристик адсорбенту, утворюють широкий клас напівпровідникових хімічних сенсорів. Ряд сучасних робіт показує, що пористий кремній проявляє досить сильні

сенсорні властивості через свою високорозвиненою і хімічно активної поверхні. Тому створення композитних матеріалів таких як, пористий кремній представляється цікавим в рамках розвитку сучасних сенсорних технологій і матеріалознавства в цілому. При легуванні шарів поруватого кремнію металами, їх нанокристали, кластери розміщені в «Тривимірному просторі», тому можна очікувати більш ефективної емісії електронів і світіння з одиниці поверхні шару нанокомпозиту на основі пористого кремнію. Створення контактів до пористого кремнію при виготовленні напівпровідникових приладів являє собою складну задачу, оскільки пористий шар може бути, в залежності від методики формування, досить крихким не дуже стабільним з часом, за своїми властивостями. Встановлено, що матеріали групи заліза можуть реагувати з поверхнею кремнію навіть при кімнатних температурах. В було встановлено, що зв'язку типу Si-H в розчинах можуть легко заміщатися зв'язками типу Si-Fe [11], [15].

Отже, зважаючи на широкі можливості застосування ПК, задача відпрацювання методики виготовлення та дослідження властивостей різних структур на основі ПК є актуальною.

II. Матеріали та методи дослідження

2.1. Отримання зразків поруватого кремнію з різними поруватостями та багатошарових структур

Зразки кремнію (ПК), структура яких згодом досліджувалася, формувалися методом електрохімічного анодування у суміші 48% водного розчину плавикової кислоти та етилового спирту у співвідношенні 1:1. Для виготовлення ПК використовувалися пластини орієнтації (100) p^+-кремнію (з питомим опором 10-20 мОм·см), які нарізалися на частини.

Анодування проводилося в електрохімічній комірці, фотографія та схема якої наведена на рис. 1. Формування ПК відбувалося на поверхні пластини кремнію, на якій створюється додатній заряд.

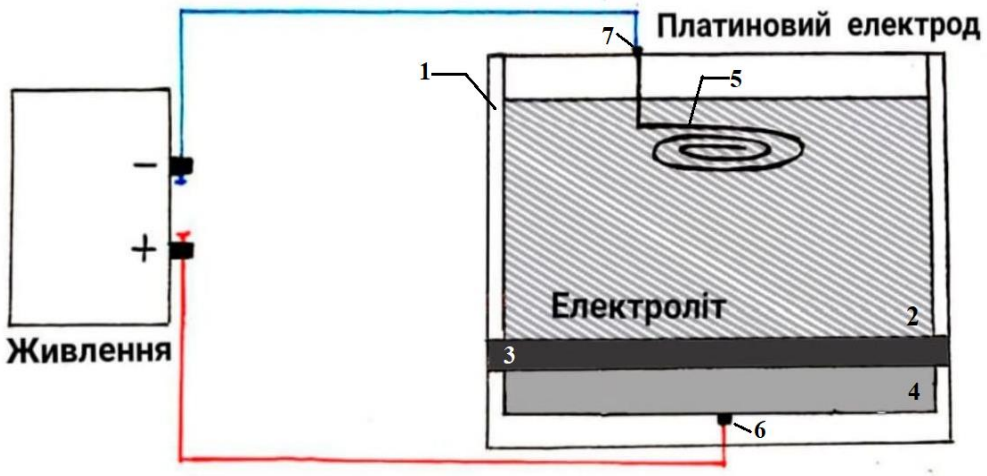
На першому етапі була виготовлена серія одношарових зразків з різними поруватостями. Зразки I типу виготовлялися при густині струму анодного травлення I_a, від 15 до 250 мА/см^2 (для кожного зразка була постійною), в імпульсному режимі 2 с зі струмом, 2 с без струму; час травлення складав від 7 до 35 хвилин. Після процесу анодування зразки промивалися в етиловому спирті та дистильованій воді. Згодом зразки висушувалися в потоці повітря при кімнатній температурі. Далі для цих зразків визначалися товщини та поруватість, а також швидкість травлення.

Відомо, що процес травлення відбувається переважно поблизу границі підкладка – ПК, а стінки пор травляться повільно. Отже, товщина шару пропорційна часу травлення. Знаючи товщину та час травлення кремнієвої підкладки при різних густинах струму можна оцінити швидкість травлення і використовувати ці дані для вирощування як окремих шарів певної товщини, так і багатошарових структур, що складаються з шарів різної товщини та поруватості.

Використовуючи дані, отримані для зразків I типу, на другому етапі була виготовлена серія мультишарових зразків II типу. Кожний зразок складався з

двох шарів ПК з різними поруватостями, що чергувалися. Як буле показано в розділі 3 шари в таких зразках мали поруватість, що відрізнялась не менше ніж на 20 %. Були виготовлені зразки, параметри яких було розраховано, що являли собою структури типу бреггівських дзеркал.

(а)



(б)

Рис.1. (а) Схема електролітичної комірки для виготовлення ПК. 1 – стінки комірки, 2 – електроліт, 3 – кремнієва пластина, 4 – мідний підкладка, 5 – платиновий електрод, 6 –контакт під'єднаний до мідної підкладки, 7 – контакт під'єднаний до платинової спіралі;

(б) Фото електролітичної комірки для виготовлення ПК

2.2. Методи вивчення структури зразків ПК. Визначення поруватості.

Морфологія поверхні зразків ПК та їх поперечний переріз вивчали з використанням растрового електронного мікроскопа (РЕМ) Vega 3 Tescan. Товшину шару визначали, використовуючи зображення перерізу зразків.

Структура (поруватість) зразків оцінювалася двома способами: 1) за допомогою гравіметричного методу дослідження та 2) за допомогою програми по обробці зображень ImageJ.

Методика гравіметричних вимірювань дозволяє визначити ступінь пористості зразка, густину поруватого шару шляхом зважування зразка до і після утворення пор. Поруватість поруватого кремнію визначалася неруйнівним гравіметричним методом. Неруйнівний метод полягає в наступному. Зразок зважують і проводять електрохімічне травлення. Після цього, зразок з поруватим шаром знову зважують. Зважування проводили на вагах Radwag AS220/C. Після чого його розколюють і за допомогою мікроскопа визначають товщину ПК. По формулі визначають поруватість ПК.

$$P = \frac{m_1 - m_2}{\rho \cdot S \cdot d} \cdot 100\% \qquad 2.1.$$

де m_1 - маса зразка кремнію до анодування; m_2 - маса зразка після анодування; ρ - густина кремнію; S- площа області поруватого кремнію; d - товщина шару ПК.

Для розрахунку поруватості зразків неруйнівним методом були виміряні діаметр частини платини, де формувався ПК та пораховано площу поверхні ПК. Площа ПК склала 2,69 $см^2$, густина монокристалічного кремнію (2,32 $г/см^3$).

За допомогою програми по обробці зображень ImageJ була отримана поруватість зразків у відсотках. Аналіз здійснювався наступним чином. Фотографії зразків поруватого кремнію були завантажені в програму.

Наступним кроком було проведене масштабування зображення для більш точних результатів при подальшій обробці. Для визначення поруватості зразка програма аналізує кольори та утворює гістограму, яка показує відтінки від найбільш світлого до найбільш темного. Таким чином автоматично визначається відсоток темних ділянок (пор) на фотографії.

Отримані різними способами значення поруватостей порівнювалися.

2.3. Розрахунок показника заломлення за моделлю ефективного середовища

Отримані нами зразки є мезопоруватими, що буде показано в розділі 3. А отже, вони складаються з кремнієвих фрагментів розмірів порядку десятків нанометрів та пор такого ж розміру в діаметрі. Таким чином, зважаючи на малий розмір кремнієвих наночастинок та відстаней між ними в порівнянні з довжиною хвилі в середовищі (оптичний та інфрачервоний діапазон) для мезопоруватого кремнію можна застосувати модель ефективного середовища.

Данна модель базується на основі твердження, що множина нанокластерів розглядається, як певне нове середовище з ефективною діелектричною проникністю [9]. Такий підхід дає можливість не розв’язувати рівняння Максвелла в кожній точці простору, при аналізі поширення випромінювання в нанокомпозитному середовищі, що є очевидною перевагою даного методу.

У рамках такої моделі можна визначити в цілому усі ефективні параметри середовища, якщо знати геометричну форму усіх компонентів композитного середовища і також їх концентрацію та оптичні характеристики. Розглянемо детальніше, що необхідно зробити. Для цього зв’язуємо електричну індукцію ‹D›, усереднену за об'ємом (V), розміри якого мають бути набагато більшими за розміри неоднорідностей діелектричної проникності,

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{D}(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r} \qquad 2.2$$

і величину напруженості зовнішнього електричного поля $\mathbf{E_o}$. Тут значення електричної індукції, напруженості електричного поля і діелектричної проникності відповідно $\mathbf{D}(\mathbf{r})$, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ і $\varepsilon(\mathbf{r})$ є локальними в точці з радіус-вектором $\mathbf{r}$. Таким зв'язком можна визначити ефективну діелектричну проникність ε_{eff} композитної середовища:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{eff}\, \mathbf{E}_0 \qquad 2.3$$

Від форми частинки залежить локальне поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Найбільш відомими прикладами застосування моделей ефективного середовища є моделі Бруггемана та Максвелла-Гарнета, що пояснюється їх фізичною наочністю.

Базовим завданням для моделі ізотропного середовища Бруггермана та Максвела-Гарнета є вирішення задачі електростатики про локальне поле в кулі. Роздивимось класичний випадок з кулею яка має діелектричну проникність ε_1, що оточена діелектричним середовищем з проникністю ε_2.

Локальне поле $\mathbf{E_1}$ яке знаходиться в середині всередині кулі, складається із зовнішнього поля $\mathbf{E_o}$ і поля поляризованої сфери (поля Лоренца) $\mathbf{E_d} = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$, напрямок якого напряму залежить від співвідношення величин ε_1 та ε_2

$$\mathbf{E_1} = \mathbf{E_0} + \mathbf{E_d} = \mathbf{E_0} - \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}\mathbf{E_0} \qquad \mathbf{2}.4$$

де $\mathbf{P}$– вектор поляризації середовища в кулі.

Модель Максвелла-Гарнета використовується при умові, що один з матеріалів – матриця, а другий формує в ній ізольовані включення, при цьому об'ємна частка останньої невелика, f_1<1/3 (так звані матричні середовища).

Якщо в композитному середовищі неможливо виділити матрицю та включення, тобто статистичне середовище, то на допомогу приходить модель представлена Бруггеманом. Така модель відрізняється тим, що згідно з нею кожна частка поміщена не в середовище матриці, а в деяке ефективне

середовище з ефективною діелектричної проникністю ε_{eff}, яка різниться від діелектричної проникності ε_1, ε_2 кожного з компонентів. Крім того розглядається середовище, утворене кулями з двох матеріалів, а також робиться припущення, що на кожну кулю діє поле, що є усередненим по всьому об'єму.

Звідси, середнє поле ‹**E**› визначається полями $\mathbf{E_1}$ і $\mathbf{E_2}$, яке існують в кулях з ε_1 та ε_2 відповідно:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = f_1 \mathbf{E_1} + f_2 \mathbf{E_2} \qquad 2.5$$

де f_1 та f_2 − відповідні фактори заповнення ($f_1+f_2=1$). Враховуючи зв'язок ‹**E**›, $\mathbf{E_1}$ і $\mathbf{E_2}$ отримуємо

$$\langle \mathbf{E} \rangle = f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_1} \langle \mathbf{E} \rangle + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_2} \langle \mathbf{E} \rangle \qquad 2.6$$

$$1 = f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_1} + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_2} \qquad 2.7$$

Або в іншій формі:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1-\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2-\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff}+\varepsilon_2} = 0 \qquad 2.8$$

В цьому випадку два компонента, які створюють нанокомпозитне середовище, рівнозначні. Додатковою умовою стає обмеження на фактори заповнення, спричинене необхідністю контакту між нанокластерами (перколяційні межі):

$$\frac{1}{3} < f < \frac{2}{3} \qquad 2.9$$

Аналіз оптичних властивостей зроблений на основі моделей ефективного середовища показав, що для мезопоруватого кремнію з не великим відсотком

поруватості результати отримані за допомогою моделі Бруггермана є достатньо задовільними.

Як буде показано в розділі 3, зразки, що були виготовлені та досліджені нами мали поруватість 39,9-71%, і для них буде застосована модель Бруггемана. Оскільки $\tilde{n}^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, то формулу 2.8 можна записати:

$$f_{Si}\frac{\tilde{n}_{Si}^2-\tilde{n}^2}{\tilde{n}_{Si}^2+2\tilde{n}^2}+f_{por}\frac{\tilde{n}_{por}^2-\tilde{n}^2}{\tilde{n}_{por}^2+2\tilde{n}^2}=0 \qquad 2.10$$

де $\tilde{n}_{Si}, \tilde{n}_{por}, \tilde{n}$ комплексні показники заломлення кремнію, повітря та ПК, відповідно; f_{Si} та $f_{por}=1-f_{Si}$ об'ємні долі кремнію та пор, відповідно. В області довжин хвиль, де k мале ($n^2>>k^2$), виконується умова $\mathbf{Re}\langle\tilde{n}^2\rangle=\mathbf{Re}\left[(n+ik)^2\right]\cong n^2$.

Оцінку показника заломлення зразків ПК робили з розрахунків по формулі 2.10 з дійсними показниками заломлення, знаючи об’ємні долі кремнію та пор (повітря). Використовували приведені в літературі значення показника заломлення кремнію.

2.4. Виміри спектрів відбивання та пропускання в ІЧ діапазоні

Виміри спектрів відбивання та пропускання здійснювали за допомогою інфрачервоного Фур’є-спектрометра Bruker Vertex 70v.

Інформація про наявність різних груп атомів на поверхні ПК була отримана зі спектрів пропускання, що були зняті в діапазоні 400-4000 $см^{-1}$ при кімнатній температурі.

Спектри відбивання знімали за допомогою спеціальної приставки, кут падіння дорівнював 11 градусів в діапазоні 0.8-4 мкм.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

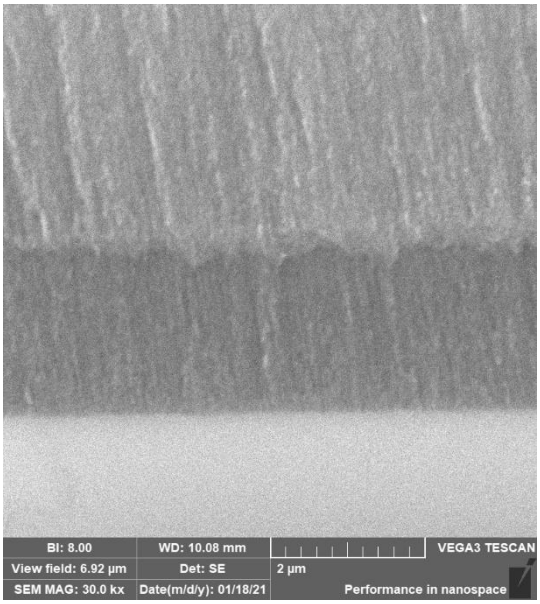
3.1. Структура шарів мезопоруватого кремнію, виготовлених за різних умов

В цій частині роботи були досліджені структура зразків ПК, отриманих при різних густинах струму анодування, визначені поруватості зразків. На першому етапі вивчалися зразки І типу, що складалися з одного шару.

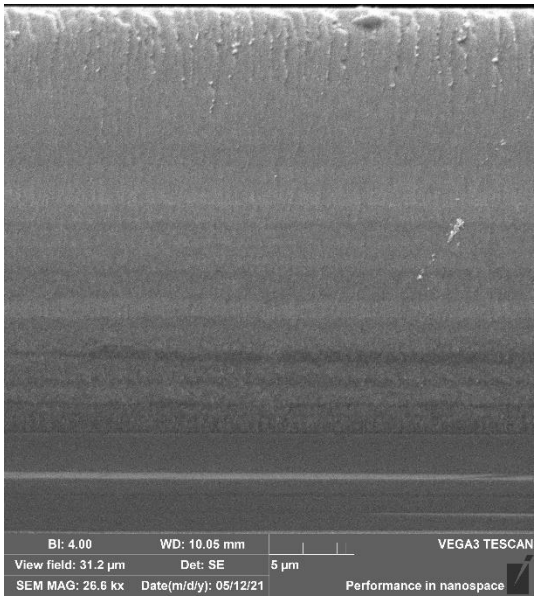
Для визначення поруватості гравіметричним способом на растровому електронному мікроскопі визначалися товщини шарів ПК. Можна бачити, що границя ПК та підкладки, на якій він був вирощений, для різних зразків є досить гладкою (рис 3.1). Товщини шарів ПК разом з іншими даними, необхідними для розрахунку поруватості гравіметричним способом, такими як маса до та після анодування представлені в таблиці 3.1. Також в таблицю занесено густину струму анодування, що впливала на структуру зразків та розраховані значення поруватостей зразків за формулою 2.1. Зразкам присвоєні номери. Варіюючи густину струму з 20 до 200 мА/см^2, нам вдалося отримати поруватості в діапазоні 40-72%. При зменшенні густини струму нижче 20 мА/см^2 формуються неоднорідні зразки. Як можна бачити на рис 3.1 (б), для навіть для зразка 1 спостерігається деяка шаруватість. Зразки ПК, виготовлені при густинах струму більше 200 мА/см^2 виявлялися крихкими і часто руйнувалися в процесі промивки та сушки.

Таблиця 3.1.

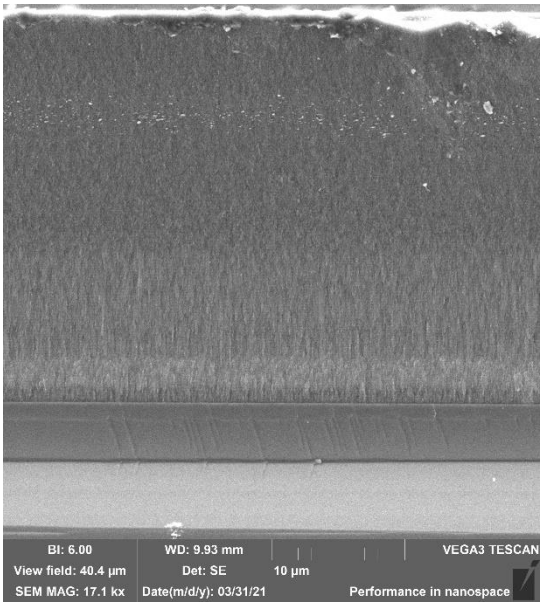
Зразок №	Густ. струму анодування, мА/см^2	Маса до травлення, г	Маса після травлення, г	Товщина ПК, см	Поруватість, %
1	20	0,8830	0,8769	0,00245	39,9
2	40	1,0696	1,0598	0,00323	48,6
3	100	0,9941	0,9846	0,00263	57,9
4	130	0,8705	0,8591	0,00296	60,6
5	200	1,1320	1.1194	0,0028	71,5



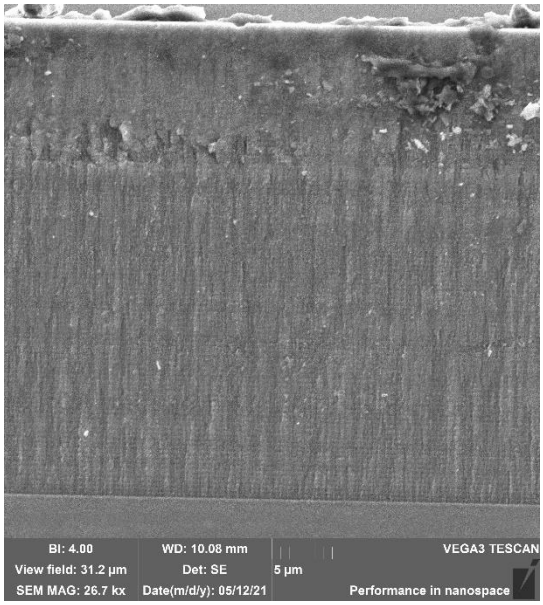
а)



б)



в)



г)

Рис. 3.1. РЕМ зображення границі ПК з кремнієвою підкладкою зразка 3 (а) та перерізів шарів ПК повністю та їх границь з кремнієвою підкладкою: для зразків 1(б), 4(в), 5 (г). Номери зразків визначені в таблиці.

Розмір пор оцінювався з РЕМ зображення поверхні зразків (рис 3.2), а форма пор з РЕМ зображення поперечного перерізу шарів ПК (рис.3.3). Видно, що зразки є мезопоруватими, а розміри пор та кремнієвих фрагментів

дорівнюють переважно 10-20 нм (рис.3.2 та 3.3). Форма пор є типовою для ПК, що виготовлений на пластинах (100) p^+-кремнію з питомим опором 10-20 мОм·см.

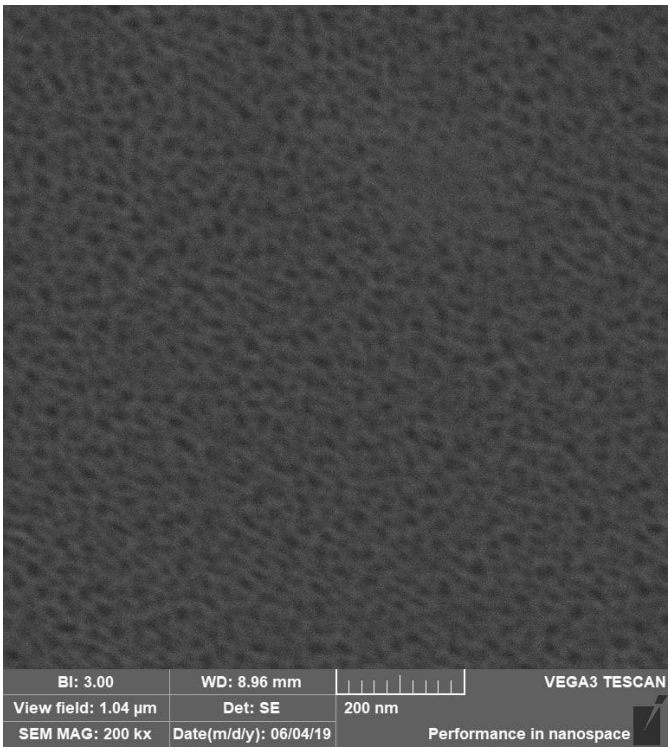


Рис. 3.2. Зображення поверхні мезопоруватого кремнію зразка 3 (РЕМ)

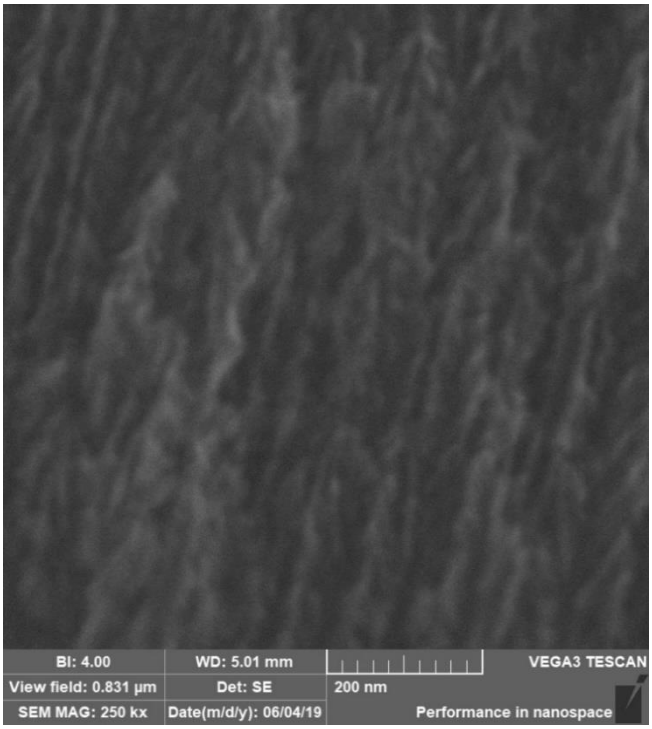


Рис. 3.3. Зображення перерізу мезопоруватого кремнію зразка 3 (РЕМ)

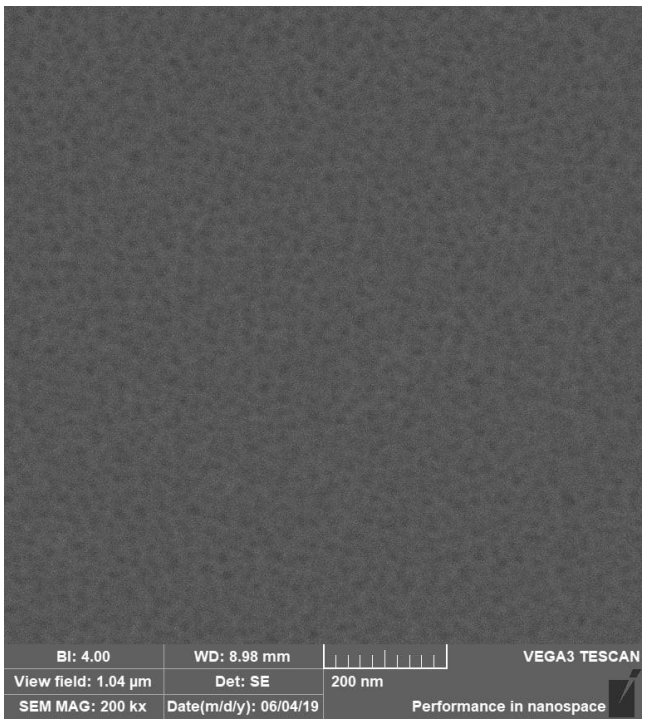


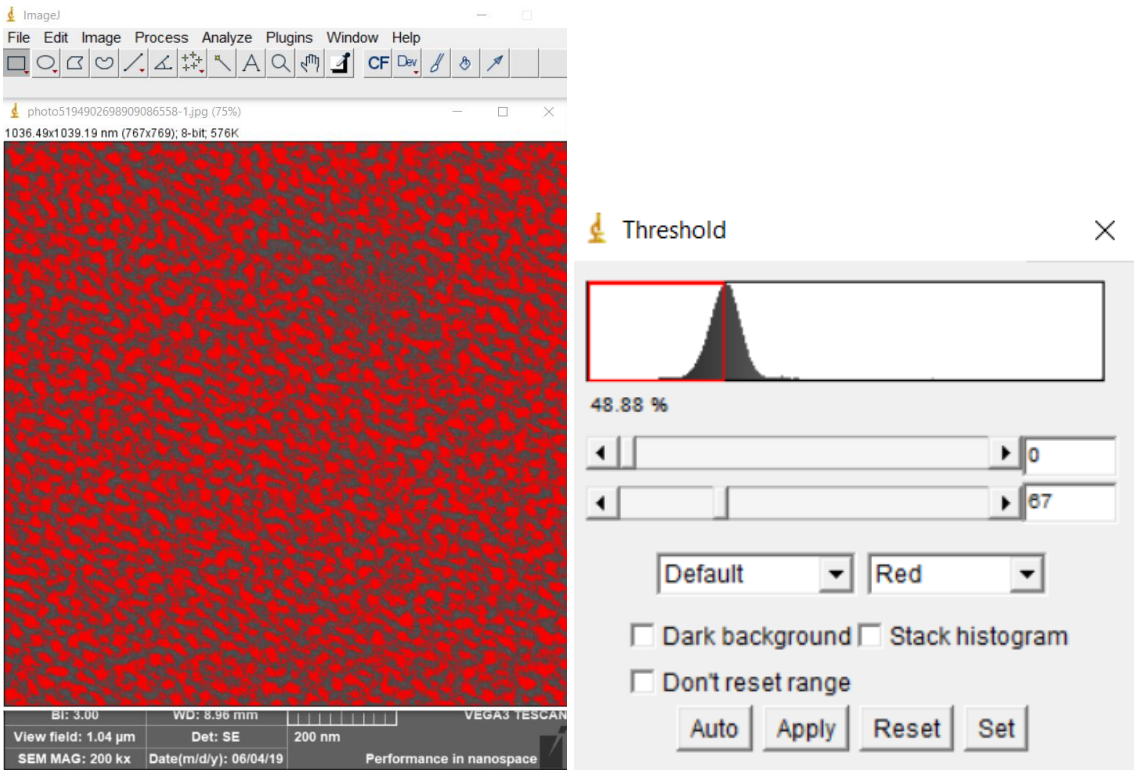
Рис. 3.4. Зображення поверхні мезопоруватого кремнію зразка 2 (РЕМ)

Поруватість зразків 2 та 3 визначалася також альтернативним способом за допомогою програми по обробці зображень ImageJ (оброблялися зображення рис. 3.2 та 3.4). Після визначення масштабування, та виділення області обробки на фотографії поруватого кремнію програма автоматично визначає рівень поруватості у відсотках. Таким чином було знайдено, що зразок 3 має значення поруватості 48.88% , а зразок 2 має значення поруватості 39.88%. На рис. 3.5 нижче можна побачити робочі фотографії, де червоним кольором відмічені саме пори. Поруч з фото зразка розміщене вікно, в якому відображається значення поруватості та певна діаграма аналізу кольорів на фотографії зразка. Видно, що поруватості, визначені таким способом є значно нижчими за ті, що були визначені гравіметричним способом.

Поруватий кремній має сильно розвинену поверхню, і отже її хімічний склад може досить сильно впливати на властивості матеріалу. Тому для оцінки хімічного складу поверхні зразків ПК були виміряні спектри

пропускання в ІЧ діапазоні, що показали наявність різних груп атомів на поверхні ПК.

а)



б)

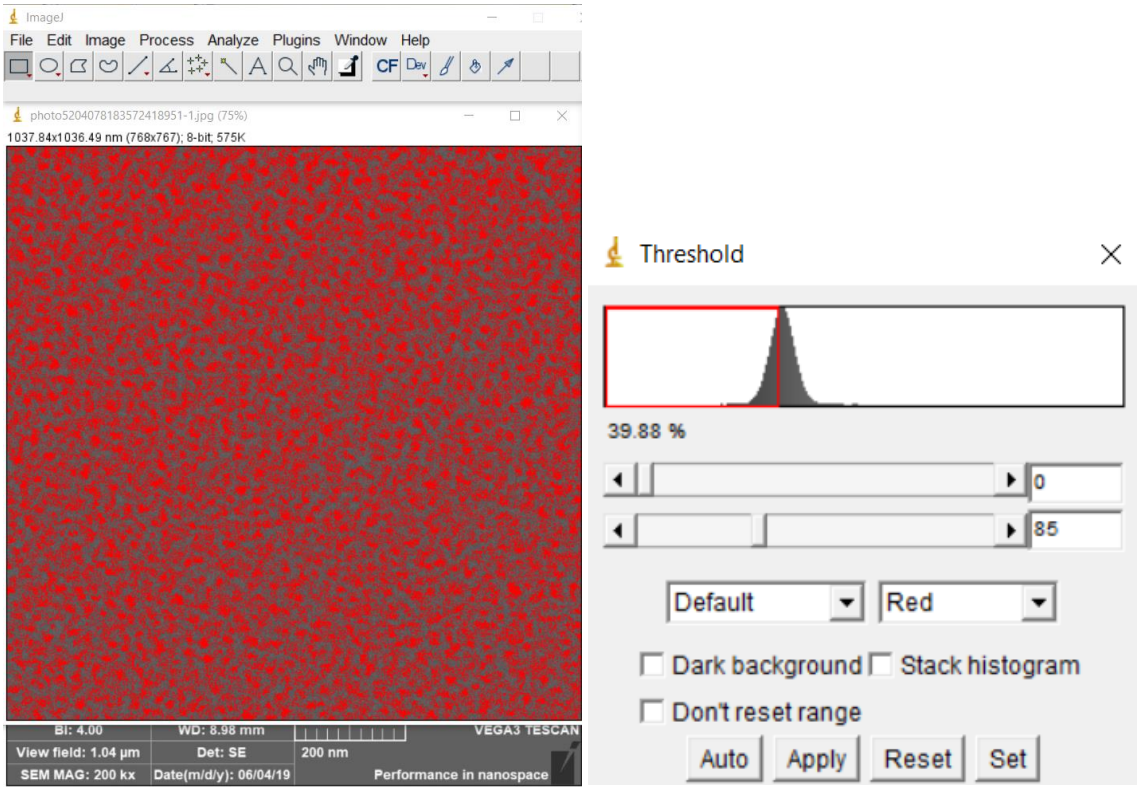


Рис. 3.6. Визначення поруватості зразка 3 (а) та 2(б) за допомого програми ImageJ. Був проведений аналіз зображенн, що наведені на рис.3.2 та 3.4, відповідно.

В спектрі ПК, представленому на рис. 3.6. та 3.7 спостерігаються смуги, що обумовлені коливаннями зв‘язків Si-H_x. А саме, смуга при 905 $см^{-1}$, що приписується коливанню типу «ножиць» зв’язку Si-H_2, смуги в області 610-667 $см^{-1}$, що відповідають деформаційним коливанням зв’язків Si-H_x, а також смуги в діапазоні 2050-2200 $см^{-1}$, обумовлені валентними коливаннями зв‘язків Si-H (при 2089 $см^{-1}$) Si-H_2, (при 2115 $см^{-1}$) Si-H_3 (при 2137 $см^{-1}$). Слід зауважити, що смуга в області 610 $см^{-1}$, може бути за рахунок внеску коливань зв’язків Si- Si.

В ІЧ-спектрі пропускання зразка також спостерігається смуга малої інтенсивності при 1100 $см^{-1}$, пов’язана з валентною модою звсязків Si-O-Si. Наявність саме такої смуги свідчить про наявність невеликої кількості окремих містків Si-O-Si на поверхні ПК, а не суцільної плівки оксиду кремнію, для якого характерна широка асиметрична смуга з мінімумом при 1070 $см^{-1}$ з плечем при 1190 $см^{-1}$. Напівширина такої смуги в окисленому ПК як правило сягає 200 $см^{-1}$. Отже, поверхня мезопоруватого кремнію, що досліджується нами, вкрита переважно воднем і оксид кремнію відсутній на його поверхні.

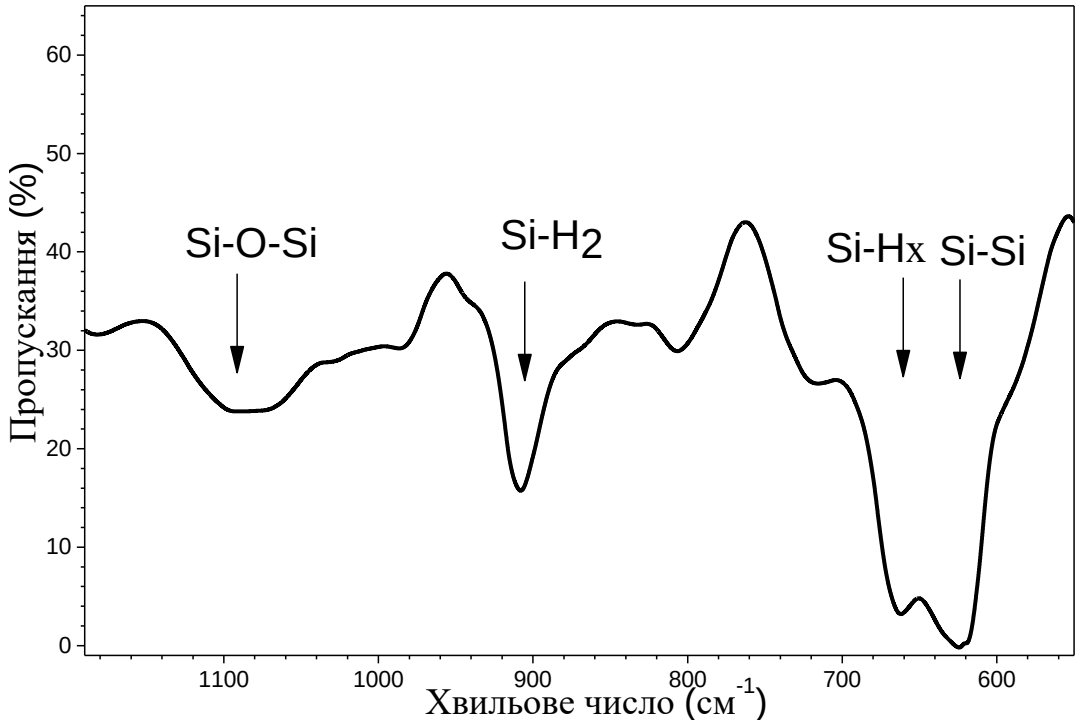


Рис.3.6. Спектри ІЧ-пропускання зразка 5 в діапазоні 1200-550 $см^{-1}$.

Хімічний склад поверхні всіх наших зразків був майже ідентичним, оскільки вони виготовлялися на однакових пластинах, а з умов анодування змінювалася тільки густина струму, зберігання зразків також було нетривалим і не перевищувало 1 місяця до проведення експериментів. Різниця в спектрах пропускання різних зразків полягала в різній інтенсивності відповідних смуг, що видно з порівняння спектрів для зразків 1 та 5 на рис. 3.7. Також можна бачити, що форма цієї неелементарної смуги залежить від поруватості. Для зразка з високою поруватістю найбільшу інтенсивність має смуга, пов'язана з $Si-H_2$ зв'язками, в той час як для низькопоруватого зразка переважає смуга, пов'язана з Si-H. Це можна пояснити більш шорсткою поверхнею першого зразка з більшою кількістю «вільних» поверхневих зв'язків, що насичуються воднем при анодуванні.

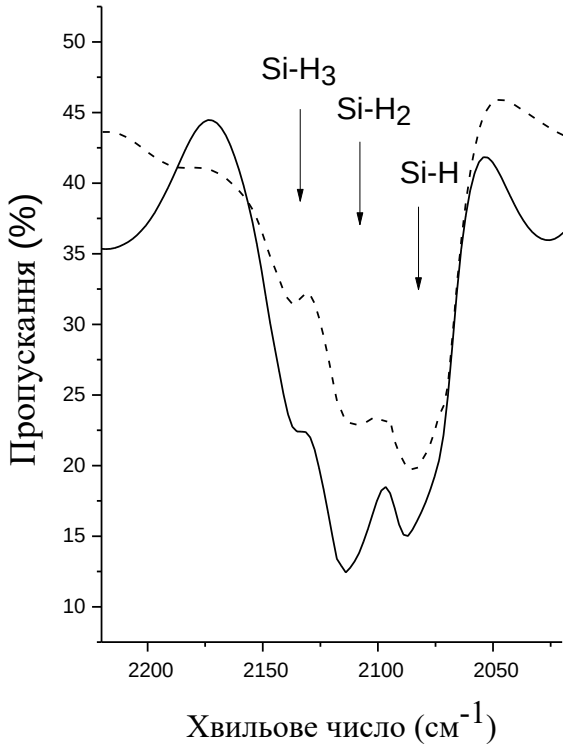


Рис.3.7. Спектри ІЧ-пропускання зразків1 та 5 в діапазоні 2250-2020 $см^{-1}$.

3.2. Формування багатошарових структур та дослідження їх спектрів відбивання

В цій частині роботи на основі даних, отриманих для одношарових зразків ПК, ми розрахуємо товщини та поруватості шарів в багатошарових структурах та сформуємо їх. Поруваті багатошарові структури будуть складатися з двох типів шарів ПК з різними поруватостями, що чергуються. Шари, що мають різну поруватість, мають різні показники заломлення (діелектричну проникність).

Такі структури можна назвати одновимірними фотонними кристалами.

Структуру, що ми будемо формувати, називають бреггівським дзеркалом.

Бреггівське дзеркало це і є набір тонких шарів з прозорих матеріалів з показником заломлення n, що періодично змінюється. Оптичні товщини шарів підбираються таким чином, щоб при падінні світла на таку структуру виникала інтерференція для відбитих від меж поділу середовищ променів. Результатом цього є їх взаємне підсилення. В результаті такі структури мають досить широку смугу відбивання в певному діапазоні та високу відбивну здатність.

Для виготовлення брегівських дзеркал використовують матеріали, показники заломлення яких суттєво відрізняються. Це пов’язано з тим, що спектральна ширина лінії в області відбивання зростає пропорційно різниці показників заломлення шарів, з яких формується багатошарова структура. Крім того, відбивання зростає зі збільшенням відношення показників заломлення двох типів шарів. Підібрати відповідні матеріали та виростити таку структуру є технологічно непростою задачею. В цьому контексті поруватий кремній є дуже перспективним матеріалом, бо шарувату структуру з різними поруватостями (різними показниками заломлення) можна виготовити в одному циклі, періодично змінюючи густину струму. Отже, нашою задачею є сформувати такі структури на основі ПК.

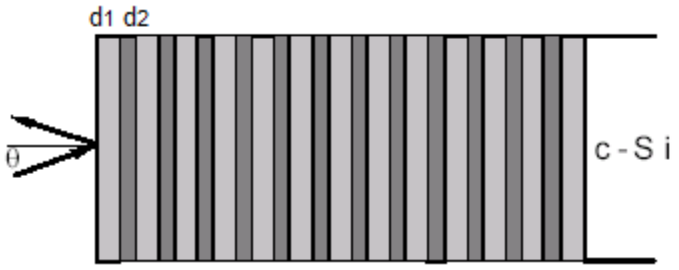


Рис.3.8. Бреггівське дзеркало (схематично).

Схематично бреггівське дзеркало можна представити так, як показано на схемі рис. 3.8. Умову, за якої хвилі, відбиті від меж поділу шарів багатошарової структури, знаходяться в однаковій фазі (при нормальному падінні монохроматичного світла з довжиною хвилі λ), записують наступним чином [20]:

$$2(n_1 d_1 + n_2 d_2) = m\lambda \qquad 3.1$$

де n_1 та n_2 – показники заломлення першого та другого шарів, d_1 та d_2 – їх товщини, m – число. Ця умова є умовою Брегга для даної структури. Як правило m – обирають рівним 1. Величину $d_1 + d_2$ називають періодом структури.

Для того, щоб інтерференція була максимально ефективною, і коефіцієнт відбивання був максимальним, необхідно виконання такої умови:

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = {}^{\lambda}/_{4}. \qquad 3.2$$

Отже, для створення бреггівського дзеркала з відбиванням в деякому діапазоні з центральною довжиною хвилі λ, необхідно розрахувати показники заломлення шарів ПК, з яких буде складатися структура та підібрати товщини цих шарів d_1 та d_2 таким чином, щоб виконувалася умова 3.2.

Для розрахунку показників заломлення шарів ПК будемо використовувати модель ефективного середовища. Як було визначено

методом ІЧ-спектроскопії, наші зразки ПК складаються з кремнію та повітря, а вміст оксиду є малим. Отже, ми можемо скористатися формулою 2.10. Знаючи показник заломлення кремнію в деякому діапазоні довжин хвиль [21] і вважаючи поглинання в даній області малим, було пораховано показники заломлення поруватих шарів 1,2 ,4 та 5 та занесено їх до таблиці 3.2. Показник заломлення в діапазоні 1-3 мкм змінювався слабко (від 3,49 до 3,43). Отже, для розрахунку ми брали середнє значення.

Таблиця 3.2.

Зразок №	Поруватість, %	Показник заломлення
1	39,9	2,43
2	48,6	2,18
3	57,9	1,92
4	60,6	1,84
5	71,5	1,52

Як показав експеримент, комбінувати шари з великою різницею в поруватості 40 та 71,5 % виявилося неможливим, оскільки такі структури руйнувалися в процесі промивки та сушки зразків. Зразки різної поруватості мають відмінну структуру (є відмінність в розмірі пор і їх морфології) і за великої різниці відбувається руйнування зразка по границі між двома шарами.

Зразки, що вдалося зробити складалися з шарів, поруватість яких відрізнялась на 21-23%. В таблиці 3.3 наведено параметри структур, які були виготовлені. В зразках 1' та 2' комбінувалися шари з поруватостями 39,9 та 60,6%, 3' та 4' – 48,6 та 71,5%.

Товщина шаруватих структур 1', 2' та 3' була близькою до 30 мкм, зразка 4' - близько 4 мкм. Нами була поставлена задача створити структури з великою кількістю пар шарів, оскільки для таких структур характерні велике

відбивання та чіткі границі фотонної забороненої зони. Більше того, саме такі структури часто використовують в медицині та біології.

Таблиця 3.3.

Зразок №	p_1, %	d_1, мкм	p_2, %	d_2, мкм	Кількість пар шарів (періодів)	Розрахована центральна довж. хвилі λ, мкм	Визначена зі спектру центр. λ, мкм
1'	60,6	0,210	39,9	0,154	83	1,52	1,47
2'	60,6	0,326	39,9	0,247	53	2,40	2,23
3'	71,5	0,242	48,6	0,174	70	1,55	1,54
4'	71,5	0,242	48,6	0,174	11	1,55	1,40

На рис 3.9. наведено фото зразка 3', а на рис 3.10 – РЕМ зображення поперечного перерізу шаруватої структури. Видно, що структура складається з шарів, що мають досить різку границю один з одним; добре видно, що сусідні шари мають різну поруватість.

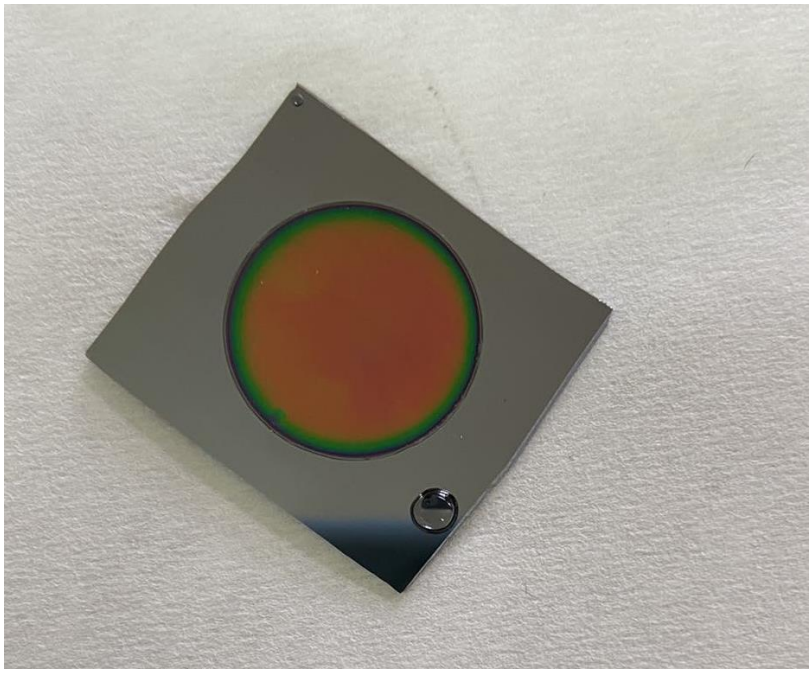


Рис.3.9. Фото зразка 3'.

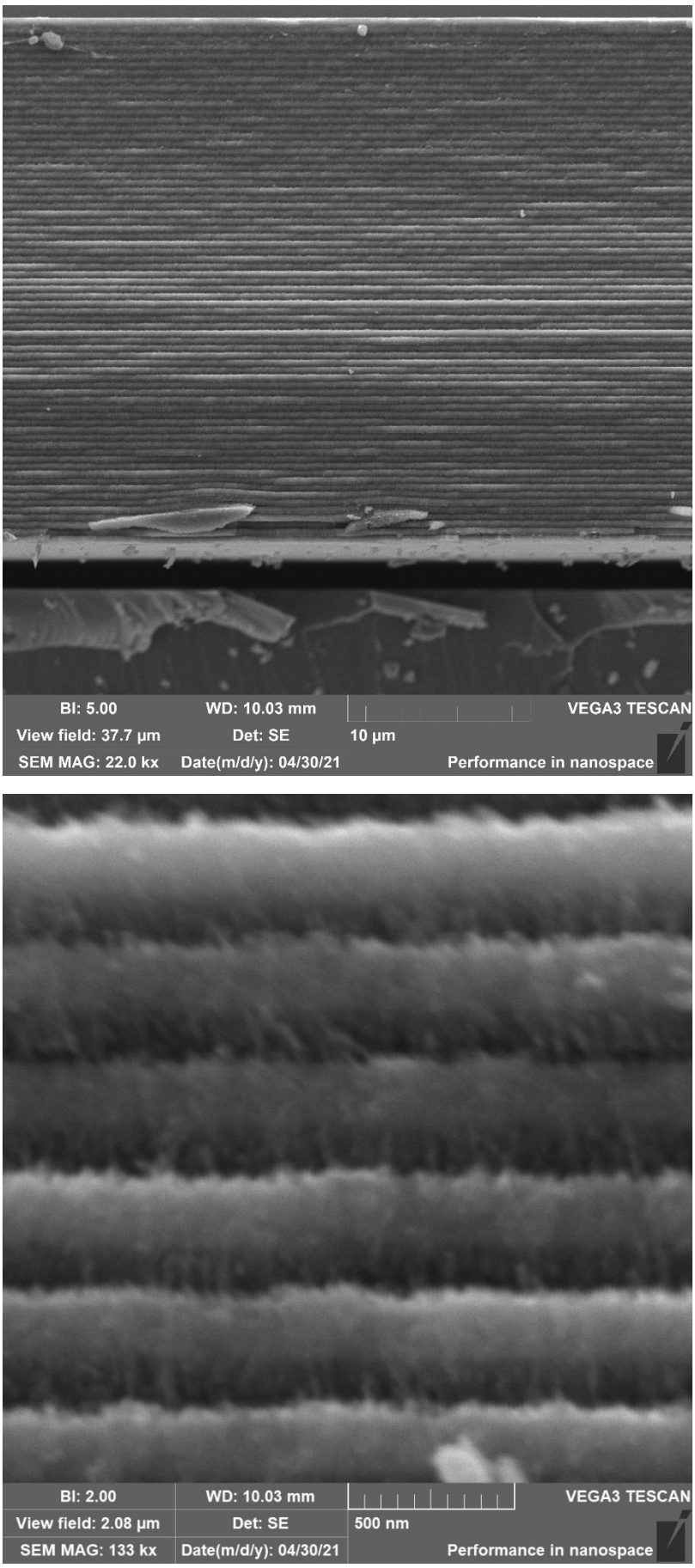


Рис.3.10. РЕМ зображення поперечного перерізу шаруватої структури зразка 3'.

З РЕМ зображення можна визначити, що товщина пар шарів трохи змінюється з глибиною зразка. Для приповерхневих шарів вона є більшою приблизно на 3-5% в порівнянні з шарами, що знаходяться біля підкладки. Це може бути пов’язано з особливостями процесу анодного травлення кремнію. Кремній травиться таким чином, що формуються спочатку пори біля поверхні, а з часом товщина поруватого шару збільшується. Причому процес розчинення кремнію здійснюється в основному на границі ПК та підкладки. Як правило, при травленні більш глибоких шарів утруднюється доставка електроліту вглиб вже сформованої поруватої структури та, особливо, вилучення продуктів реакції з поверхні поруватого шару. Таким чином, процес травлення сповільнюється. Для запобігання цьому процесу ми травили зразки в періодичному режимі, коли через кожні 2 секунди анодування струм вимикався на 2 секунди. Також могла вплинути зміна складу електороліту в процесі травлення, кількість якого в комірці є невеликою.

Спектри відбивання зразків 1' та 2', що складалися з шарів з поруватостями 39,9 та 60,6% наведено на рис. 3.11. В них чітко видно широкі смуги відбивання для обох зразків, що відрізняються як положенням так і шириною. Розраховані центральні довжини хвиль виявилися близькими до визначених зі спектрів відбивання, але все ж трохи перевищували останні (на 3-7%). Зауважимо, що слід враховувати, що спектри відбивання вимірювалися під кутом 11 градусів.

Видно, що ширина смуги відбивання для зразка 2' вище ніж для зразка 1'. Ця характеристика залежить в основному від довжини хвилі та різниці показників заломлення шарів періодичної структури. При збільшенні центральної довжини хвилі ширина смуги (або величина фотонної забороненої зони) зростає (рис. 3.12).

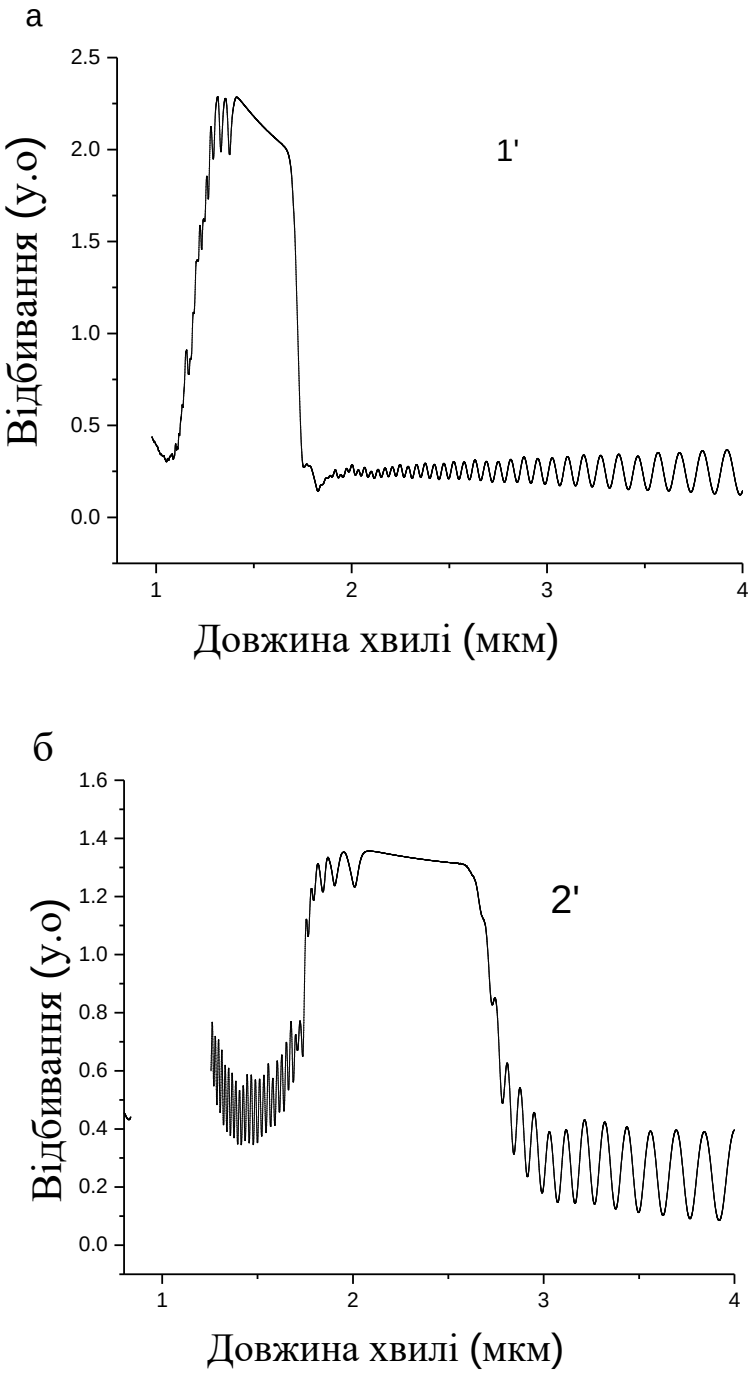


Рис. 3.12. Спектри відбивання зразків 1' та 2', що складаються з шарів з поруватостями 39,9 та 60,6%, що мають різні періоди структури і, відповідно, різні центральні довжини хвиль смуг відбивання.

Зауважимо, що величина коефіцієнта відбивання та крутизна границь фотонної забороненої зони визначається кількістю періодів в багатошаровій структурі. Тому були виготовлені зразки, що мали різну кількість періодів, але характеристики шарів були однаковими. Спектри відбивання зразків 3' та

4', що складалися з шарів з поруватостями 48,6 та 71,5% зображено на на рис. 3.13. Видно, що крутизна границь фотонної забороненої зони дійсно є більш вираженою для зразка з більшою кількістю періодів. Також для зразка з меншою кількістю шарів смуга відбивання була зміщена в короткохвильовий бік, що спостерігалося і в інших роботах [20].

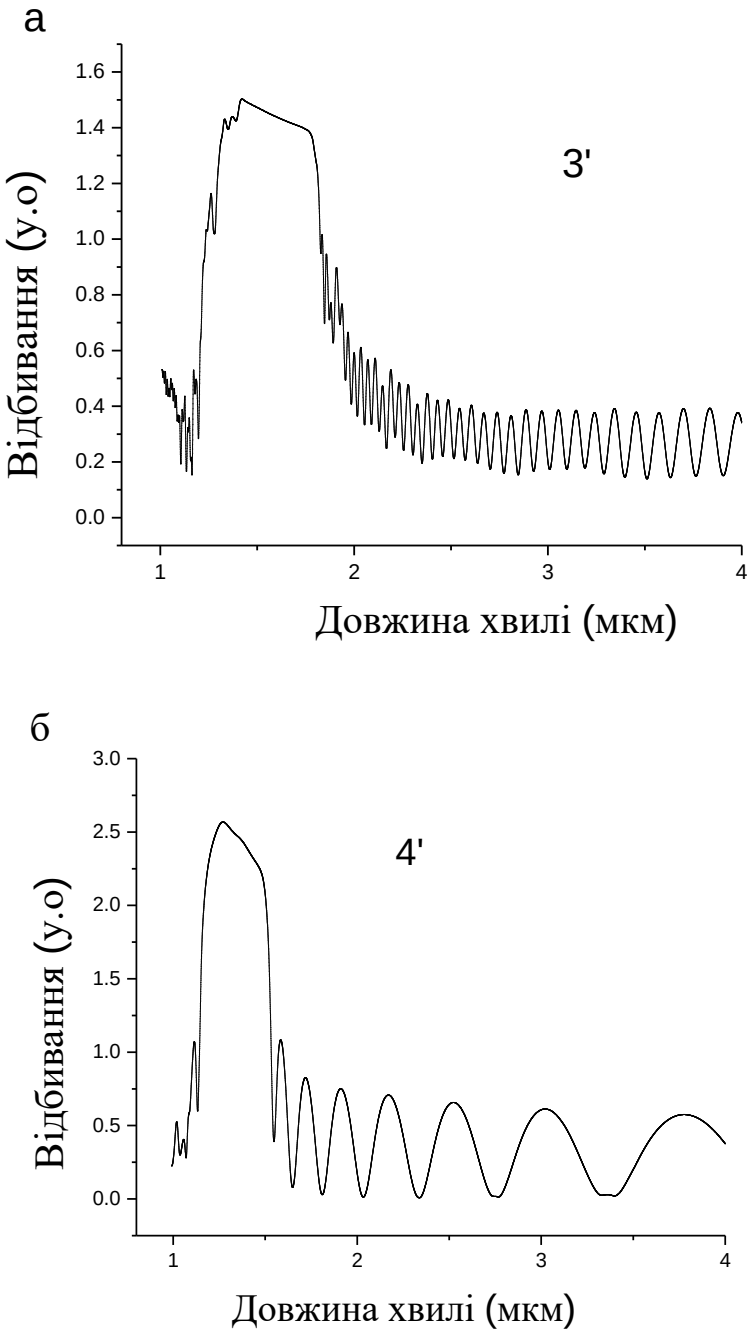


Рис. 3.13. Спектри відбивання зразків 3' та 4', що складаються з шарів з поруватостями 48,6 та 71,5% та мають різну кількість періодів: 70 (а) та 11 (б).

Створені таким чином багатошарові структури можна застосовувати в біосенсориці. Заповнення пор речовинами з різними показниками заломлення приводить до зміщення смуги відбивання. Більш зручно застосовувати структури, в яких в періодичну структуру додають деякий шар, що порушує періодичність структури. Це призводить до виникнення вузької смуги пропускання в області високого відбивання, зміщення якої зручно відслідковувати.

IV. ВИСНОВКИ

1. Методом електрохімічного травлення виготовлені однорідні шари мезопоруватого кремнію з поруватістю 40-72% та встановлено, що їх внутрішня поверхня пасивована переважно воднем. Зразки з поруватістю меншою ніж 40% виявилися неоднорідними за глибиною, а більшою ніж 72% - крихкими.
2. За допомогою моделі ефективного середовища Бруггемана були знайдені показники заломлення поруватого кремнію з різною поруватістю в області 1-3 мкм. Також були розраховані товщини шарів в багатошарових періодичних структурах (що складаються з двох типів шарів з різними поруватостями), для яких максимум відбивання дорівнює певним довжинам хвиль.
3. Сформовані багатошарові періодичні структури з двох типів шарів, різниця поруватостей яких складала 21-23%, а різниця показників заломлення 0,59 - 0,66. Застосування режиму анодування з періодичними короткочасними вимкненнями струму, дозволило створити однорідні за глибиною структури з чіткими планарними границями між шарами.
4. Показано, що центральна довжина хвилі області з високим коефіцієнтом відбивання в спектрах відбивання багатошарових періодичних структур з кількістю періодів більше 53 узгоджується з розрахованою для цих структур величиною довжини хвилі максимуму відбивання.

V. СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Granitzer P., Rumpf K. Porous Silicon—A Versatile Host Material // Materials. 2010, Vol.3. P. 943-998.

2. Tieu T. et al. Advances in Porous Silicon-Based Nanomaterials for Diagnostic and Therapeutic Applications // Adv. Therap. – 2018. – P. 1800095 (1-25).

3. Sailor M. J. Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications, First Edition. 2012. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

4. Ксенофонтова О.И. и др. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине. // ЖТФ. – 2014. – Т. 84, № 1. – С. 67-78.

5. Korotcenkov G., Cho B.K. Silicon Porosification: State of the Art. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 2010. – Vol. 35, N. 3. – P. 153–260.

6. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля - М.: ФИЗМАТЛит, 2011. - 648 с.123

7. Ісаєв М.В., Шевченко В, Б, Вобітенко К. В. Синтез та методи контролю параметрів поруватого кремнію. В. Тилан ЛТД 2017.- 128 с.

8. Ferreira M.P.A. et al. In vitro and in vivo assessment of heart-homing porous silicon nanoparticles // Biomaterials. 2016. Vol.94. P. 93-104

9. Ісаєв М.В. Синтез та методи дослідження поруватого кремнію / М.В. Ісаєв, В.Б. Шевченко, К.В. Войтенко. — Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – 127с.

10. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon Applied Physics Reviews The structural and luminescence properties of porous silicon // J Appl Phys. 1997. Vol. 82,Ne 3. P. 909-965.

11.Korotcenkov G., Cho B.K. Silicon Porosification: State of the Art // Crit Rev Solid State Mater Sci, 2010, Vol, 35, No3. P. 153-260.

12.Li Z. et al. Macroporous silicon formation on low-resistivity p-type c-Si substrate by metal-catalyzed electrochemical etching // Int J Electrochem Sci. 2013.

Vol. 8, No 1. P. 1163–1169.

13. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol. 2000. Vol. 69. P. 11-22.

14. Kim D.-A. et al. Structural and optical features of nanoporous silicon prepared by electrochemical anodic etching // Appl Surf Sci. 2004. Vol. 230, No 1-4. P. 125–130.

15.Георгобиани В.А. et al. Структурные и фотолюминесцентные свойства нанонитей, формируемых металл-стимулированным химическим травлением монокристаллического кремния различной степени легирования. 2015. P. 1050—1055

16.Knab J.R. et al. Ultrafast carrier dynamics and optical properties of nanoporous silicon at terahertz frequencies //Opt Mater Express. 2014. Vol. 4, № 2. P. 300.

17.Sivakov V.A. et al. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence || Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys. 2010. Vol. 82, No 12. P. 1-6.

18.Voigt F. et al. Photoluminescence of samples produced by electroless wet chemical etching: Between silicon nanowires and porous structures // Phys status solidi. WILEY-VCH Verlag, 2011. Vol. 208, No 4. P. 893–899.

19.Leontis I., Othonos A., Nassiopoulou A.G. Structure, morphology, and photoluminescence of porous Si nanowires: effect of different chemical treatments //Nanoscale Res Lett. 2013. Vol. 8, No 1. P. 383.

20. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем // УФН. 2007 Т. 177. С. 619–638.

21.Показатель преломления монокристаллов моноизотопных ^{28}Si, ^{29}Si и ^{30}Si в ближнем и среднем ИК диапазонах В.Г.Плотниченко, В.О.Назарьянц, Е.Б.Крюкова, В.В.Колташев, В.О.Соколов, А.В.Гусев, В.А.Гавва, М.Ф.Чурбанов, Е.М.Дианов, Квантовая электроника, 2010, том 40, номер 9, 753–755.