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

На правах рукопису

Модифікація поруватих кремнієвих наноструктур в результаті опромінення та термічної обробки

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

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Миколи КРАВЧУНА

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 №15 від «13» червня 2024 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Микола КРАВЧУН. Модифікація поруватих кремнієвих наноструктур в результаті опромінення та термічної обробки.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2024.

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

В роботі вивчалися зміни складу поверхні та морфології наноструктурного поруватого кремнію в результаті комплексної термічної та хімічної обробки, а також дії гамма-опромінення. Показано, що комплексна обробка приводить до зміни морфології пор, причому розміри пор та їх форма залежать від температури відпалу та режимів обробки. В результаті дії гамма-опромінення спостерігаються незначні зміни складу поверхні поруватого кремнію, причому опромінення дозами 100-5000 Гр стимулює його окислення на повітрі.

Ключові слова: поруватий кремній, морфологія, склад поверхні, термічна обробка, хімічна обробка, гамма-опромінення, окислення.

SUMMARY

Mykola KRAVCHUN. Modification of porous silicon nanostructures due to irradiation and heat treatment.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2024.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Viktoriia SHEVCHENKO, Associate Professor.

The study investigated changes in the surface composition and morphology of nanostructured porous silicon as a result of combined thermal and chemical treatments, as well as gamma irradiation. It was shown that the combined treatment leads to changes in pore morphology, with pore sizes and shapes depending on the annealing temperature and treatment regimes. As a result of gamma irradiation, slight changes in the surface composition of porous silicon were observed, with irradiation doses of 100-5000 Gy stimulating its oxidation in air.

Key words: porous silicon, morphology, surface composition, thermal treatment, chemical treatment, gamma irradiation, oxidation.

ЗМІСТ

ВСТУП 5
І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 7
1.1 Методи синтезу наноструктурного поруватого кремнію 7
1.2 Склад поверхні поруватого кремнію 9
1.3 Модифікація поверхні шляхом термічної обробки та опромінення 11
ІІ. МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ ЗРАЗКІВ 15
2.1. Виготовлення поруватого кремнію 15
2.2 Обробки поруватого кремнію 16
2.3. Методи вивчення морфології та структури 18
2.4. Спектри поглинання в ІЧ діапазоні 21
ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 22
3.1 Вплив відпалу та хімічної обробки 22
3.2 Вплив гамма-опромінення 32
ВИСНОВКИ 39
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 40

ВСТУП

Сьогодні велика увага приділяється дослідженню властивостей нанорозмірних матеріалів завдяки реалізації в них нових ефектів, корисних для практичного використання. Особлива увага приділяється розробці способів модифікації та забезпечення стабільності властивостей наноструктурованих матеріалів.

Поруватий кремній (ПК) –одна з форм наноструктурованого кремнію, для якого характерна велика площа внутрішньої поверхні. Завдяки цій властивості ПК доволі активно взаємодіє з оточуючим середовищем, що є як позитивною властивістю з одного боку, так і негативною – з іншого. Позитивний момент є в тому, що можна впливати на склад та структуру поруватого матеріалу або використовувати чутливість деяких властивостей ПК до характеристик середовища. Тоді матеріал можна використовувати для різноманітних датчиків. Негативний момент призводить до нестабільності структур на основі ПК при їх використанні. Додаткові впливи, такі як високі температури, опромінення, хімічні обробки, змінюють характер взаємодії ПК та оточуючого середовища. Це треба враховувати при використанні поруватого матеріалу. Також це можна використати для формування матеріалу з бажаним складом, структурою та станом поверхні.

Завдяки високим температурам та енергії опромінення на поверхні поруватої матриці можуть утворюватися дефекти, відбуватися заміна одних поверхневих зв’язків на інші, утворюватися нові сполуки в приповерхневих шарах. Якщо процеси відбуваються в атмосфері, що вміщує кисень, наприклад на повітрі, часто вони пов’язані з окисленням кремнію. Якщо вплив є достатньо високоенергетичним, може здійснюватися перебудова матеріалу. Такий спосіб формування поруватих кремнієвих матриць з бажаною морфологією дозволяє отримати розміри та конфігурацію пор, які важко отримати іншим чином. Крім того, склад, структура та стан поверхні поруватого кремнію дуже суттєво впливають на його властивості: оптичні, електричні, теплотранспортні та інші, які використовуються на практиці.

Такий вплив обумовлений великою площею поверхні, особливо для мезопоруватого та мікропоруватого кремнію.

Метою даної роботи було встановити можливі зміни складу поверхні та морфології наноструктурного поруватого кремнію в результаті комплексної термічної та хімічної обробки, а також дії гамма-опромінення.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Методи синтезу наноструктурного поруватого кремнію

Формування поруватого кремнію було вивчене доволі широко. Існує чимало оглядів та спеціалізованих статей, які досліджують різні аспекти процесу. Великий вклад внесли такі дослідники, як Сміт та Коллінз (1992) [1], Леманн (2002) [2] та Халімауі (1997) [3].

Комірка електрохімічного травлення є ключовим елементом у системах створення поруватих напівпровідників. Основна конфігурація передбачає три електроди, занурені в електроліт: робочий електрод (РЕ), де відбувається порофікація, контр-електрод (КЕ), що закриває ланцюг, та електрод посилки (ЕП), який вимірює напругу між електролітом і РЕ. Хоча деякі схеми не включають ЕП, їх вважають неоптимальними через проблеми з падінням напруги. Для зменшення цього проблеми рекомендується використовувати потенціостат для точного контролю напруги. Слід зазначити, що напівпровідникові електроди створюють деякі проблеми через нижчу концентрацію вільних носіїв порівняно з металами [2].

Вимагають особливої уваги вибір електродів, матеріалів для побудови комірки, забезпечення освітлення та управління електролітом. Використання комірок великої площі для промислового використання стикається з додатковими викликами порівняно з лабораторними маштабами. Складність конструкції полягає в необхідності однорідності умов електролітичного травлення та відсутності значних відхилень на контактах електродів. Існують методи з використанням двокомпонентної комірки та специфічної геометрії електродів, спрямовані на підвищення рівномірності травлення. Однак залишаються неповністю вирішені задачі, такі як утворення водневих бульбашок та контроль температури електроліту. Незважаючи на ці труднощі, досягнення в проєктуванні комірок обіцяють поліпшення відтворюваності та контрольованості процесу, що важливо як для наукових досліджень в лабораторіях, так і для промислових застосувань.

Електроліти, які використовуються для порофікації кремнію, поділяються на три основні типи: водні, органічні та окислювальні. Водні електроліти, як правило, складаються з сумішей HF-H2O, які сприяють окисненню та є універсальними. Органічні електроліти сприяють безпосередньому розчиненню і складаються з HF, змішаних з органічними розчинниками, такими як ацетонітрил або диметилформамід. Окислювальні електроліти містять окиснювальні реагенти, але не мають іонів фтору. Крім того, існують змішані електроліти, тим не менше їх практичне значення обмежене. Хоча ці електроліти пропонують великий вибір та ефективність, слід бути обережними через їх небезпечну компоненту - плавікову кислоту. Водні електроліти (до яких часто додають етанол), залишаються найпопулярнішмим у застосуванні [4, 5].

Маскова технологія використовується для визначення областей кремнію, які будуть відкриті для електролітичного травленя. Існує багато різноманітних матеріалів та технік маскової технології. Наприклад фоторезисти, хромові шари та металеві маски відносно доступні, але при їх використанні можуть виникати проблеми з недотравленням. Інші матеріали, такі як діоксид кремнію, карбіди та нітриди, забезпечують кращу стійкість. Тим не менше, вони мають проблеми з видаленням та нанесенням. Леговані шари, імплантовані за допомогою іонної імплантації, надають точний контроль над протравленими ділянками [1]. Інноваційні шари на основі фторполімерів демонструють перспективу підвищення хімічної стійкості та сумісності з мікроелектронними процесами. Кожен підхід має переваги та обмеження, що впливає на ефективність формування пористого кремнію.

Вибіркові методи зупинки травлення, такі як генерація p-n-переходів і ISO-переходів n-–n+-типу (або p—p+-типу) , надають повний контроль над створенням структури поруватого кремнію (ПК). Багато авторів обговорюють ефективність цих методів, вирішальних для бічного та глибинного структурування ПК.

Літографія відіграє вирішальну роль у визначенні області травлення кремнію, особливо для макропористого кремнію. Астрова та Васункіна (2002) обговорюють методи, такі як фотолітографія та іонна імплантація для контролю зародження пор [6]. Вони дозволяють доволі точне проектування розташування та розміру пор. Деякі дослідники пропонують пасивацію та захисні шари ПК для вирішення проблем фотолітографії на поруватому кремнії.

Виготовлення пористого кремнію (ПК) передбачає складний контроль параметрів, таких як тип пор, режим росту, морфологія, пористість та товщина. Підкреслюється вплив властивостей напівпровідників, параметрів електроліту, експериментальних умов та конструкції обладнання на характеристики ПК [2]. Склад електроліту значно впливає на якість ПК. Широко обговорюється вплив домішок етанолу на формування макропор. HF-C2H5OH суміші загалом використовуються для мікро- і мезопор, а етанол сприяє змочуванню поверхні та зменшенню бульбашок. Спеціальні електроліти, які включають DMSO або поверхнево-активні речовини, такі як SDS та NCW-1002, пропонують індивідуально налаштовані характеристики пор [4]. Домішки, такі як H2O2 або гліцерол, також покращують властивості ПК.

Необхідно зазначити, що зразки, виготовлені за цією технологією нерідко, мають низьку механічну міцність. Ці частинки пошкоджені до руйнування при найменших механічних навантаженнях, що призводить до посилення паразитарних реакцій і зниження ефективності акумулятора. Таким чином, підвищення механічної міцності цих матеріалів має важливе значення для їх практичного застосування [7].

1.2 Склад поверхні поруватого кремнію

Склад поверхні пористого кремнію (ПК) можна змінити за допомогою різних методів обробки поверхні, таких як: гідрогенування, дейтерування, галогенування та окислення. Поверхні ПК (H-ПК) із атомами водню зазвичай виготовляються за допомогою хімічного або електрохімічного травлення

кремнію в розчинах на основі плівікової кислоти, у результаті чого утворюються зв’язки Si-Hx. Незважаючи на відносну простоту технології та непогані характеристики, поверхні H-ПК схильні до окислення під дією повітря, що призводить до утворення шару оксиду та дефектів на поверхні. Дейтерування ПК (D-ПК) може бути досягнуто за допомогою дейтерованих розчинників під час електрохімічного анодування, що призводить до утворення зв’язків Si-D. Подібно до H-ПК, поверхні D-ПК піддаються окисленню в навколишньому повітрі. Галогенування (X-ПК, X = Cl, Br, I) включає заміщення водню атомами галогену, що робить поверхні високореакційними та чутливими до швидкого окислення під впливом вологи. Окислення поверхонь ПК проводиться за допомогою термічних або хімічних методів. При цьому, утворюються зв’язки Si-O та Si-O2, які забезпечують поверхневу стабільність і гідрофільність. Можна використовувати різні окислювачі, починаючи від сильних окислювачів, таких як азотна кислота, і закінчуючи більш м’якими, такими як диметилсульфоксид, кожен з яких впливає на механічну стабільність отриманого оксидного шару. Також важливим методом є термічний відпал. Ці технології модифікації поверхні дозволяють точно контролювати хімічний склад поверхонь ПК. Це надає чимало варіантів для налаштування їхніх властивостей для різноманітних застосувань.

Стабілізація та функціоналізація поверхні є головними задачами для покращення властивостей ПК та розширення його застосувань. Окиснення поверхонь H-ПК, зазвичай виконується шляхом нагріву. Це надає їм гідрофільність, але робить їх схильними до розчинення у воді та інших речовинах. Хімічні методи модифікації, такі як силанізація та гідросиляція, вводять функціональні групи на поверхню ПК, покращуючи його стійкість до корозії та біосумісність. Поліетиленгліколі показали, що здатні сприяти закріпленню ліків та інших біомедичних речовин. В свою чергу, органофосфонати забезпечують стійке формування моношару із ліків у різних умовах.

Пасивація поверхонь ПК зменшує швидкість окислення та деградації зв’язку Si-Hx. Гідросиляція є важливим методом для утворення стійких зв'язків Si-C, що грунтується на додаванні органічних молекулярних шарів. Різні методи активації, такі як УФ-опромінення, термічне розщеплення, активація пероксидом та каталіз за допомогою кислоти Льюїса полегшують цю реакцію. Мікрохвильова термічна гідросиляція поряд з ультразвуковими методами надає можливість швидко створити функціональну поверхню.

Крім того, альтернативні методи функціоналізації включають галогенування, алкілювання, арилювання за допомогою арильної діазонієвої солі, електротрансплантації. Функціоналізування шляхом утворення зв'язків Si-O-C зі спиртами, альдегідами та кетонами було широко досліджено, та демонструє стійкі хімічні модифікації. Технології зняття захисту дозволяють отримати вибіркову функціоналізацію поверхонь кремнію з водневим термінуванням.

Методи гібридизації, такі як термічна карбонізація та золь-гель осадження TiO2, підвищують стабільність і функціональність ПК. Ці методи є перспективнимим для передових застосувань у біомедичних і сенсорних технологіях [8].

1.3 Модифікація поверхні шляхом термічної обробки та опромінення

Кремній (Si) є перспективним кандидатом для анодів літій-іонних батарей наступного покоління завдяки своїй високій гравіметричній ємності (3579 мА*год*гр$^{-1}$) та поширеності. Однак, значне об'ємне розширення під час літіації викликає руйнування матеріалу та швидке зменшення ємності. Використання кремнієвих наноструктур, таких як нанодроти або поруваті структури, пом'якшує ці проблеми, забезпечуючи об'ємні зміни та підвищуючи стабільність. Надзвичайно важливим процесом подальшої обробки поруватого кремнію є термічний відпал. Він використовується для оптимізації морфологічних, і як наслідок електрохімічних властивостей анодів з поруватого кремнію в літій-іонних акумуляторах. Відпал впливає на

поруватість, розмір пор, товщину стінки та кристалічність ПК, які мають вирішальне значення для підвищення його ефективності як анодного матеріалу.

Дослідження показали, що відпал ПК при температурах вище 350 °C призводить до більш легкої зміни структури матеріалу, що спричиняє збільшення розміру пор і утворення товстіших стінок. Аналіз SEM показує, що відпал при 500°C збільшує діаметр пор з 25 нм до 50 нм і товщину стінки з 10 нм до 25 нм. Подальший відпал при 700°C і 900°C показує постійне зростання розміру пор і товщини стінок. Із підвищенням температури відпалу відбувається перехід від мезопористих до макропористих структур. Площа поверхні значно зменшується після відпалу (наприклад, з 272 м²/г до 145 м²/г при 500°C), що говорить про розширення пор і гарну однорідність розміру пор. Дане зменшення площі поверхні також обмежує утворення фази твердого електроліту (SEI), підвищуючи кулонівську ефективність. Експерименти показують, що відпалені кремнієві електроди при температурі 700°C, мають вищу кулонівську ефективність щойно створених матеріалів, кращу ємність та покращену змочуваність за зразки, які відпалювалися при інших температурах. Також, ПК відпалений при 700°C демонструє кращу циклічну стабільність порівняно з невідпаленими або відпаленими при нижчій температурі зразками. Це відбувається через більш ефективне проникнення електроліту в пори завдяки оптимізованій структурі останніх [9].

Термічне окислення є основним методом стабілізації поруватого кремнію. Процеси починається при низьких температурах. Далі зразок поступово нагрівається до 1000°C, що сильно впливає на структуру пор. При окисненні озоном утворюється більше гідроксильних груп, ніж при термічному окисленні [10].

Внаслідок інтенсивного опромінення у вакуумі гамма-променями плівок діоксиду кремнію (SiO_2) утворюються нанокристали кремнію (Si-ncs) шляхом радіаційного відновлення SiO_2. Дане явище було добре вивчене.

Цього не можна сказати про вплив іонізуючого випромінювання на плівки SiO, в яких знаходяться в нанокристали кремнію (структури nc-Si/SiO_2). Є думки, що нанокристали кремнію матимуть високу стійкість до випромінювання, однак було виявлене значне погіршення фотолюмінесценції в поруватому кремнії під високими дозами радіації (2×10^9–10^{10} рад), що пояснюється утворенням радіаційних дефектів. Тим не менше, менші дози ($4{,}3 \times 10^6$–3×10^8 рад) у повітрі можуть підвищити інтенсивність фотолюмінісценції завдяки більшій кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації, що зменшують окислення [11].

Іонізуюче випромінювання γ-променями або електронами може суттєво змінити характеристики випромінювання структур nc-Si/SiO_2. Це виникає через високу чутливість до іонізації границі двох кристалів Si–SiO_2, що призводить до збільшення щільності поверхневих станів, які утворюються через розірвані зв'язки кремнію. Вказує на незалежну від атмосферних впливів природу даного явища те, що низькі дози опромінення γ-променями (~10^4 рад) підвищують інтенсивність люмінесценції в структурах nc-Si/SiO_2 у середовищах інертних газів газів або вакууму.

Нейтронне опромінення сильно поліпшує оптичні та електричні властивості поруватого кремнію. Аналіз UV-VIS, SEM, I-V та XPS показав збільшення коефіцієнта пропускання, зниження коєфіцієнта відбиття. Було встановлено, що положення піку зміщається у сторону коротких хвиль, що свідчить про оптимальну структуру, яку можна досягти шляхом точних коригувань [12]. Протонне опромінення (3,5 МеВ) багатошарового нанокристалічого кремнію (або SiO2) знижує інтенсивність люмінесценції поблизу смуги 730 нм та створює нову біля 500 нм, пов'язану з радіаційною рекомбінацією в індукованих радіацією центрах у межах досліджуваних зразків SiO_2. Вищі дози (~10^6–10^7 рад) так само зменшують фотолюмінісценцію. Так, існуть два процеси, які конкурують між собою: дефектоутворення, яке гасить ФЛ, і пасиваця центрів безвипромінювальної рекомбінації, що посилює ФЛ. Ефекти, які проявляються при опроміненні низькими дозами пояснюються

пасивацією розірваних зв'язків кремнію гідроксилами, які утворюються з оксидного зразку під час процедури опромінення [13].

ІІ. МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ ЗРАЗКІВ

2.1. Виготовлення поруватого кремнію

У даній роботі зразки поруватого кремнію (ПК) виготовлялися методом електрохімічного травлення. Для травлення кремнію було підготовлено розчин, який складався на 50% з етилового спирту (C_2H_5OH), 24% плавікової кислоти (HF) та 26% води. Всі експериментальні зразки були синтезовані на кремнієвих пластинах діркового (p^+) типу (100), які мали питомий опір 0.01-0.02 Ом см. Самі пластини попередньо легувалися бором. До обробки питомій опір кремнієвих зразків складав 0,01 Ом· см. Синтез ПК проходив на позитивно зарядженій поверхні кремнієвої пластини. Перед травленням, кремнієву підкладку зазвичай занурюють у розчин плавікової кислоти аби прибрати шар природного окислення.

Процес електрохімічного травлення займав час від 4 до 25 хвилин. Густина струму анодування становила від 40 до 250 А/см^2. Задля підтримання однорідності травлення на всій глибині зразка, застосовувався імпульсний режим при анодуванні кремнію. При цьому, електроліт в комірці інтенсивно перемішувався. Подача імпульсів анодного струму проходила за наступним алгоритмом: протягом 1 секунди здійснювалася подача струму, після чого струм вимикався на такий же проміжок часу. Після процедури, зразки три рази промивалися в етанолі та висушувалися на повітрі. Поруватість отриманих зразків була виміряна за допомогою гравіметричного методу. Також була виміряна товщина шару з порами. Поруватість зразків становила 40 - 60%, товщина від 5 до 30 мкм. Задля стабілізації фізико-хімічних характеристик ПК, зразки знаходилися на повітрі у темному місці за кімнатної температури. Даний процес тривав декілька місяців.

Фото комірки для анодування, перемішувача та зразка ПК представлені на рис. 2.1.

Рис.2.1. Фото електролітичної комірки для синтезу поруватих шарів з перемішувачем та зразка ПК на підкладці

2.2 Обробки поруватого кремнію

*Термічне окислення та хімічне травлення зразків***.** Була здійснена обробка зразка з поруватістю 60%, що складалася з термічного окислення на повітрі та травлення в суміші HF (48% - го) та спирту C_2H_5OH у співвідношенні 1:1. Зразок розрізався на частини (зразки пронумеровані від 0 до 4). Термічне окислення здійснювалося в печі при температурі від 300 до 700°C протягом 30-50 хвилин в залежності від номеру зразка. Такий діапазон температур був вибраний з таких міркувань: нижче 300°C не відбувається ефективного окислення ПК, вище 700°C може відбутися колапс поруватої структури. Хімічне травлення окислених зразків в травнику на основі HF та C_2H_5OH проводилося протягом 5 хвилин. Умови обробки всіх досліджуваних зразків представлені в таблиці 2.1. Після обробки зразки знов зберігалися на повітрі протягом 5 місяців.

Таблиця 2.1. Умови термічної та хімічної обробки зразків ПК.

Назва зразка	Термічна обробка	Хімічне травлення	Експозиція на повітрі
S01	T=300°C, t=50 хвилин	-	-
S02	T=300°C, t=10 хвилин + T=700°C, t=20 хвилин	-	-
S03	T=700°C, t=30 хвилин	-	-
S1	T=300°C, t=50 хвилин	+	-
S2	T=300°C, t=10 хвилин + T=700°C, t=20 хвилин	+	-
S3	T=700°C, t=30 хвилин	+	-
S4	T=700°C, t=10 хвилин +травлення +T=700°C, t=20 хвилин	+ (травлення 2 рази)	-
SA2	T=300°C, t=10 хвилин + T=700°C, t=20 хвилин	+	5 місяців
SA3	T=700°C, t=30 хвилин	+	5 місяців

*Опромінення зразків***.** Було здійснено опромінення зразків з різною поруватістю дозами від 100 до 50000 Гр. Назви та параметри зразків представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Умови термічної та хімічної обробки зразків ПК.

Серія	Поруватість,%	Назва зразка	Доза, ГР
C	45	C0	неопромінений
		C1	100
		C2	5000
		C3	50000
H	54	H0	неопромінений
		H1	100

		H2	5000
		H3	50000
K	58	K0	неопромінений
		K1	100
		K2	5000
		K3	50000

2.3. Методи вивчення морфології та структури

Вивчали такі характеристики: поруватість, морфологію поверхні ПК - розмір та форму пор. Визначення товщини шару ПК кожного зі зразків здійснювалося при вивченні поперечного перерізу за допомогою електронної мікроскопії: скануючого електронного мікроскопа Vega 3 Tescan.

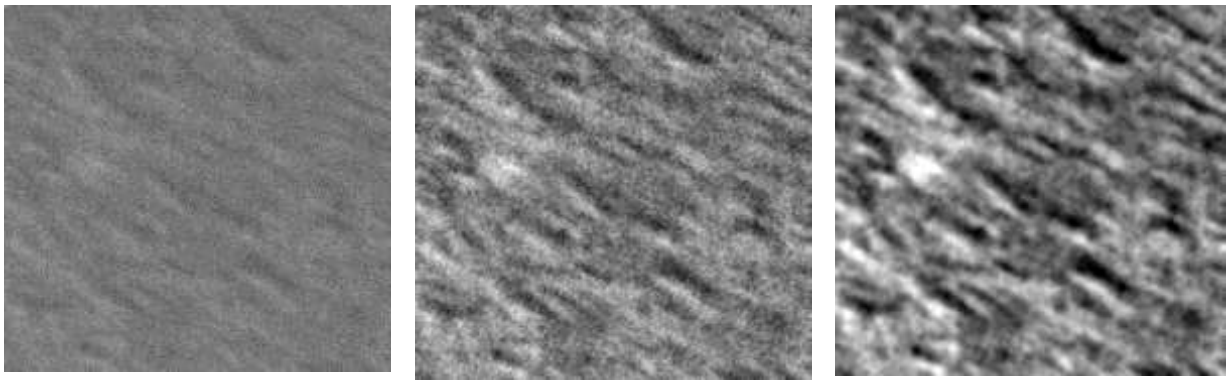
Поруватість поруватого кремнію обраховувалася за допомогою стандартного гравіметричного методу. Поруватість зразків та розподіл розміру пор також знаходили за допомогою програми обробки зображень ImageJ.

Метою використання даної програми було визначення кількості пор на одиницю площі та розподілу пор за діаметром. ImageJ за допомогою алгоритмів визначає темні та світлі ділянки зображення. Перші вважаються порами, а другі - кремнієвою поверхнею. Однак, з вхідними даними програма не зможе працювати. Існують чимало хаотично розташованих пікселей, які непомітні або слабко помітні людським оком. Також, часто спостерігається нерівномірність яскравості поверхні та самих пор. Всі ці фактори призводять до того, що програма не може адекватно розпізнавати пори та обраховувати їхні характеристики. Зображення потребують попередньої обробки.

Перш за все, необхідно зробити зображення більш контрастним. Для цього необхідно провести дії: Image -> Adjust -> Brightness/Contrast -> Auto. Остання дія зазвичай повторювалася декілька разів. Далі проводиться розмиття пікселів задля усунення численних але невеликих піксельних острівців, які не відповідають порам. Ці пікселі є шумами. Існує декілька

підходів, як іх позбутися. Наприклад, Process -> Smooth. Також можна зробити наступним чином: Process -> Filters -> (Gaussian blur, або Median, або Mean). Після цього, необхідно виконати зворотній процес - тобто зробити переходи більш різкими. Це проводиться наступним чином: Process -> Sharpen, або Process -> Enhance contrast. У другому випадку, відкривається вікно, де підбираються параметри, які виглядають найбільш вдалими.

Процедури розмиття та збільшення різкості проводяться 2 – 10 разів. Проходження через це коло 6 – 1- разів є оптимальним варіантом для програмного розрахунку кількості пор. Однак, при цьому зображення будуть виглядати неприродньо. Для демонстрації найкращим варіантом буде проведення даних операцій 2 - 4 рази. При виконанні даних дій, обов'язково треба слідкувати, щоб структура зображення відповідала початковій. Варто сказати, що при неможливості отримати задовільний результат, всі дії проводяться спочатку з новим необробленим зображенням.



(а) (б) (в)

Рис. 2.2 Зображення: необроблене (а), оброблене для демонстрації (б), оброблене для розрахунку програми (в)

Для підрахунку кількості пор, перш за все, треба задати маштаб: Analyze -> Set scale. Після цього, проводиться виділення програмою ймовірних пор. Це робиться наступним чином: Image -> Adjust -> Threshold. На цьому етапі, програма запропонує свій результат, але користувач може налаштовувати все на свій розсуд. Зазвичай обирається виділення 14 - 24

відсотків зображення. При виконанні цього процесу необхідно, щоб всі малі пори були враховані та водночас не було перекриття великих пор.

Для обробки виділених областей зображення, необхідно виконати такі дії: Analyze -> Analyze particles. Після відкриття вікна, у полі вводу діапазону розміру пор треба вказати мінімальну площу пор, які надалі треба обраховувати. Вона дорівнює 30 квадратних пікселей. Також можна обмежити ступінь округлості. Окрім цього, необхідно вибрати наступні опції: Display results, Summarize, Exclude on edges. Другий пункт необхідний для визначення середнього діаметру Фере, третій - для виключення із розрахунків пор, які були обрізані межею зображення. Також можна вибрати функцію Show outlines.

Після виконання всіх дій, програма виявить всі пори та розрахує характеристики кожної. На рисунку 2.3 показано, які області були вибрані для розрахунку і які пори ідентифікувала програма. Це можна подивитись завдяки функції Show outlines. З отриманих таблиць будується діаграма розподілу.

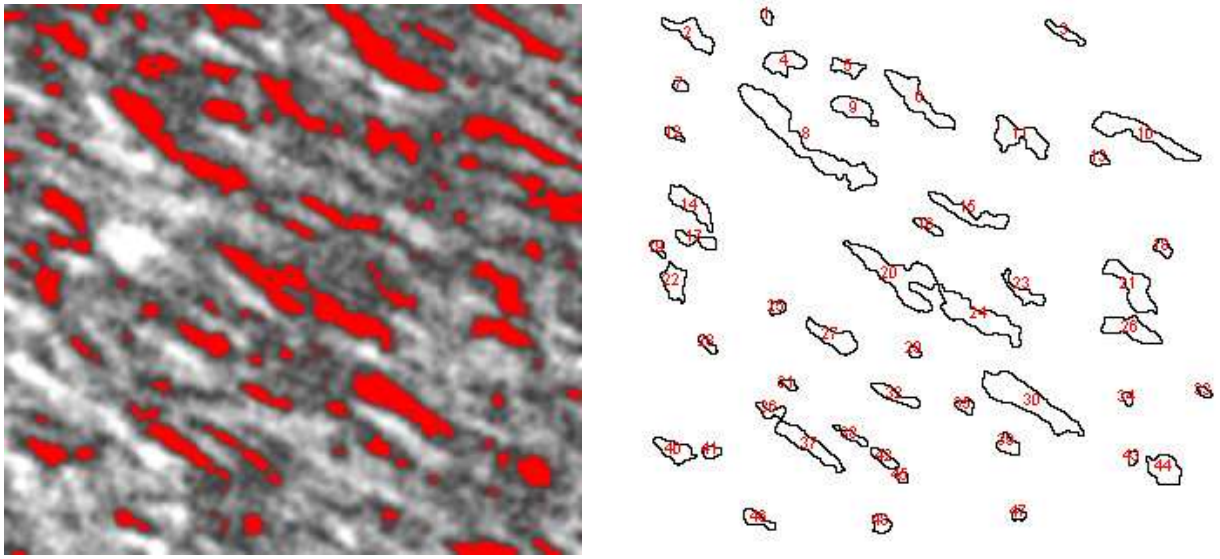


Рис. 2.3 Виділення пор для подальшого обрахунку та результат роботи програми

Користувач сам обирає найбільш вдалі варіанти та експериментує з різними функціями програми. При цьому, ймовірність помилки є мінімальною, оскільки людина з самого початку бачить де знаходяться пори (особливо після збільшення контрасту) та власноруч контролює процес обробки зображення. Проблема полягає лише в тому, щоб зробити оптимальне зображення для самої програми.

2.4. Спектри поглинання в ІЧ діапазоні

Вимірювання спектрів поглинання в ІЧ діапазоні (від 400 до 4000 $см^{-1}$) проводилися на спектрофотометрі Shimadzu IRTracer-100 (ATR-diamond technique) при кімнатній температурі.

В FTIR (фур'є ІЧ спектроскопія) спектрах зразків поруватого кремнію можуть бути виявлені такі смуги, що відповідають поверхневим зв’язкам. Смуги в області 2050-2160 $см^{-1}$ відповідатимуть валентним коливанням $Si-H_x$ зв’язків. Смуга в діапазоні 600-670 $см^{-1}$ відповідатиме деформаційним коливанням. Смуги Si-H зв’язків для конфігурацій O_3-$Si-H_x$ мають спостерігатися на проміжках 830-880 $см^{-1}$ та 2170-2280 $см^{-1}$. Найбільш інтенсивні з них смуги SiH зв’язків в групах O_3-Si-H реєструватимуться на 870 $см^{-1}$ та 2260 $см^{-1}$. Також, може бути виявлена асиметрична та доволі інтенсивна широка смуга на 1030 $см^{-1}$. Вона має плече на 1150 $см^{-1}$. Її наявність можна пояснити асиметричною валентною модою Si-O-Si зв’язків.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Модифікація мезопоруватого кремнію з розміром пор та кремнієвих кристалітів від 7 нм, для яких характерна велика площа внутрішньої поверхні, в основному відбувається за рахунок змін, пов'язаних з цією їх властивістю.

3.1 Вплив відпалу та хімічної обробки

Метод електрохімічного травлення дозволяє виготовити поруваті шари з поруватостями в широкому діапазоні (5-95%) на кремнієвій монокристалічній підкладці довільної товщини в електроліті на основі плавикової кислоти, води та спирту. Розмір пор, їх геометрія та діапазон поруватості залежать від типу та рівня легування пластин кремнію, а також їх орієнтації. На поруватість часто впливає густина струму електрохімічного травлення, на розмір пор - параметри підкладки. Але існують такі розміри пор, які важко реалізувати. Тоді використовують особливі умови травлення – складний електороліт, в якому утворення ПК супроводжується окисленням. Іншим способом є збільшення діаметру пор після електрохімічного травлення, наприклад термічно або хімічно. Таким складним розміром пор є діапазон від 40 до 150 нм, тому що для мезопоруватого кремнію на сильно легованих підкладках розмір обмежений 30 нм, а макропори на слабо легованих підкладках перевищують 300 нм.

Отже, однією з задач на першому етапі досліджень є вивчення можливості досягти більших розмірів пор у вихідних мезопоруватих зразках. Крім того, будуть проведені дослідження по впливу обробок на хімічний склад зразків та їх подальшу стабільність при перебуванні на повітрі (ефект старіння).

Обробка включала комбінації термічного відпалу з обробкою в травнику на основі плавикової кислоти. Застосовані обробки описані в розділі 2.

Відомо, що термічне окислення в атмосфері, що вміщує кисень, при температурах вище 300°С приводить до утворення на поверхні ПК оксиду кремнію, а подальша обробка зразків в розчині, що вміщує плавикову

кислоту, до видалення оксиду [8]. В [8] було проведено низькотемпературне окислення мезопоруватого кремнію при 300°C з наступним травленням і виявлено, що при такій обробці збільшити розмір пор можна максимум в 1,8 рази. Хоча така обробка може застосовуватися з метою збільшити поруватість ПК. В нашій роботі порівнюються впливи різних режимів такої обробки та різних температур окислення ПК.

FTIR спектри початкового зразка ПК представлено на рис 3.1, де показано смуги, що характерні для нього, та їх приналежність. Як відомо, після анодування поверхня кремнію пасивована переважно водневими зв'язками. [14]. При експозиції ПК на повітрі за кімнатної температури на поверхні формуються ОН групи та кисень. З використанням FTIR спостерігалася модифікація складу поверхні ПК після термічного окислення (рис. 3.2,а) та травлення в травнику на основі HF (рис. 3.2,б). Такі смуги характерні і для інших зразків ПК, але їх інтенсивність, а іноді й положення, можуть змінюватися.

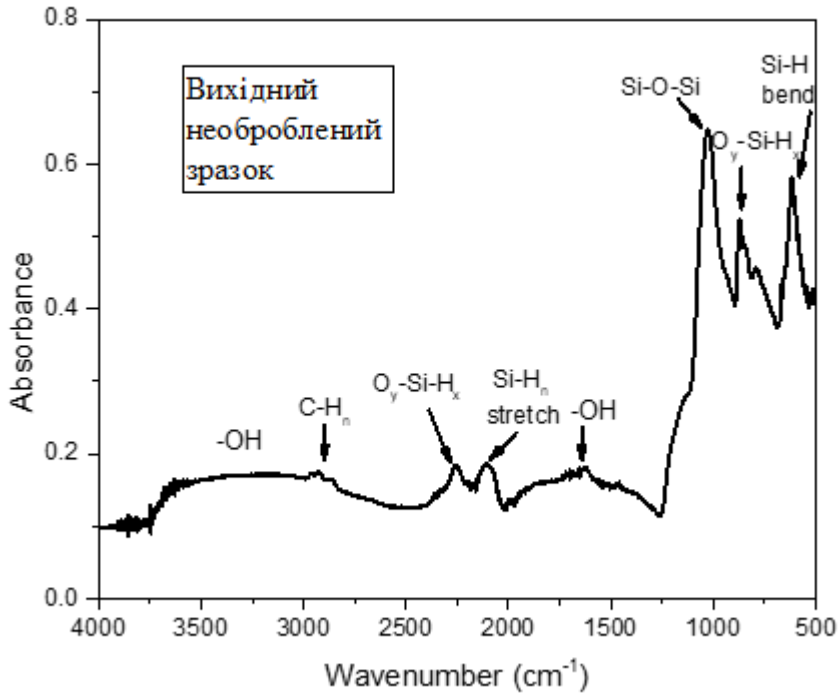
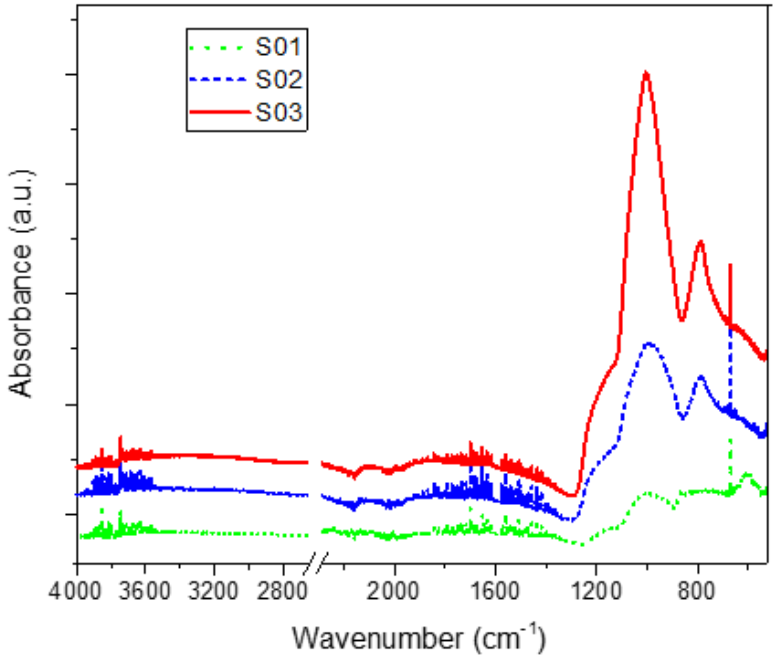
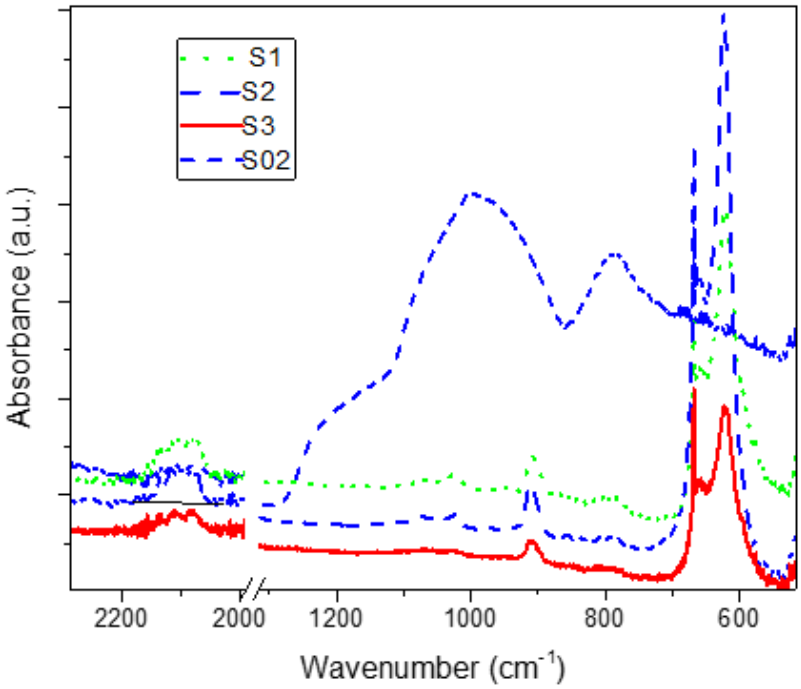


Рис. 3.1. FTIR спектри вихідного зразка ПК, що після виготовлення зберігався на повітрі.



(а)



(б)

Рис.3.2. FTIR спектри термічно окислених зразків (а) та зразків після хімічного травлення в плавиковій кислоті (б).

В спектрах окислених зразків на рис. 3.2,а спостерігалася інтенсивна широка асиметрична смуга близько 1000 $см^{-1}$ з плечем при 1150 $см^{-1}$, що асоціюється з асиметричною валентною модою зв'язків - містків Si-O-Si [14, 15]. Така форма смуги свідчить про формування суцільної плівки оксиду кремнію на поверхні кремнієвої наноструктури. Також з'являється смуга при 790 $см^{-1}$, пов'язана з деформаційною модою зв'язків Si-O.

Виходячи з отриманих даних кількість оксиду кремнію залежить від режиму окислення і є суттєво більшою для зразка, що окислювався при 700°C. Це видно в таблиці 3.1 з інтенсивностей смуг, пов'язаних зі зв'язками Si-O-Si. Зв'язки Si-H практично не фіксуються для зразків, що окислювались при температурі 700°C. Смуга невеликої інтенсивності, що відповідає деформаційним коливанням зв'язків $Si-H_x$ присутня лише для зразка, що окислювався при 300°C.

Таблиця 3.1. Характеристики смуги, що пов'язана з асиметричною валентною модою зв'язків Si-O-Si.

Зразок	Положення, $см^{-1}$	Півширина , $см^{-1}$	Інтегральна інтенсивність, відн. од
Необробле-ний зразок	1002	122	0.91
SO1	1003	127	1.21
SO2	997	130	7.91
SO3	1003	117	51.03
S1	1025	28	0.19
S2	1027	24	0.18
S3	1027	31	0.08

В спектрах зразків після травлення на рис. 3.2,б, спостерігалися переважно смуги, що пов'язані з коливаннями зв'язків $Si-H_x$. А саме, смуга при 910 $см^{-1}$, що приписується коливанню типу «ножиць» зв'язку $Si-H_2$,

смуги при 620 та 660 $см^{-1}$, що приписують деформаційним коливанням зв'язків $Si-H_x$, а також смуги в діапазоні 2050-2160 $см^{-1}$, обумовлені валентними коливаннями зв'язків Si-H, при 2080 $см^{-1}$, $Si-H_2$ при 2110 $см^{-1}$, $Si-H_3$ при 2135 $см^{-1}$ [14, 16]. В ІЧ-спектрах травлених зразків спостерігається низькоінтенсивна смуга з малою півшириною поблизу 1027 $см^{-1}$, що свідчить про малу кількість Si-O-Si на поверхні ПК. Отже, поверхня травлених зразків пасивована переважно зв'язками $Si-H_x$. Слід відмітити, що інтенсивність смуг в спектрі зразка S3, що окислювався при 700°C, є суттєво нижчою, що може свідчити про меншу площу поверхні такого зразка. Найбільш розвиненою виявилась поверхня зразка S2. Для цього зразка смуга, що відповідає $Si-H_2$ (при 2110 $см^{-1}$) є трохи інтенсивнішою ніж смуга, пов'язана з Si-H (при 2080 $см^{-1}$) на відміну від інших зразків, що може свідчити про різний розподіл орієнтацій поверхні в зразках або більш шорстку поверхню S2. Спектри зразків після хімічного травлення представлені в діапазоні 2300-500 $см^{-1}$, оскільки саме в цьому діапазоні спостерігалися смуги в їх спектрах.

Слід відмітити, що для термічно окислених зразків SO2 та SO3 спостерігалися смуги в діапазоні 3800-2800 $см^{-1}$, невеликої інтенсивності, що пов'язані з коливаннями ОН груп в Si-OH на поверхні кремнію та в адсорбованій в ПК воді. Для зразка SO1 та в спектрах всіх зразків після хімічного травлення (S1- S3, на рис. не наведено) вони не спостерігалися або їх інтенсивність була мала.

На наступному етапі також було проведено дослідження впливу комплексної обробки на процес старіння ПК. Було зроблено порівняння ІЧ спектрів необробленого та обробленого S2 зразків, що зберігалися на повітрі (рис 3.3). На поверхні обох зразків були виявлені зв'язки $Si-H_x$ (смуги в діапазоні 2050-2160 $см^{-1}$ та 600-670 $см^{-1}$), Si-O (смуги в діапазоні 950-1250 $см^{-1}$ та 790 $см^{-1}$), а також зв'язків Si-H в конфігурації O_3-SiH (смуги при 870 $см^{-1}$ та 2270 $см^{-1}$). Однак були і суттєві відмінності. В необробленому зразку спостерігалася смуга з максимумом при 1030 $см^{-1}$, в обробленому - при 1060 $см^{-1}$. Це свідчить про різну структуру або хімічний склад оксиду [16].

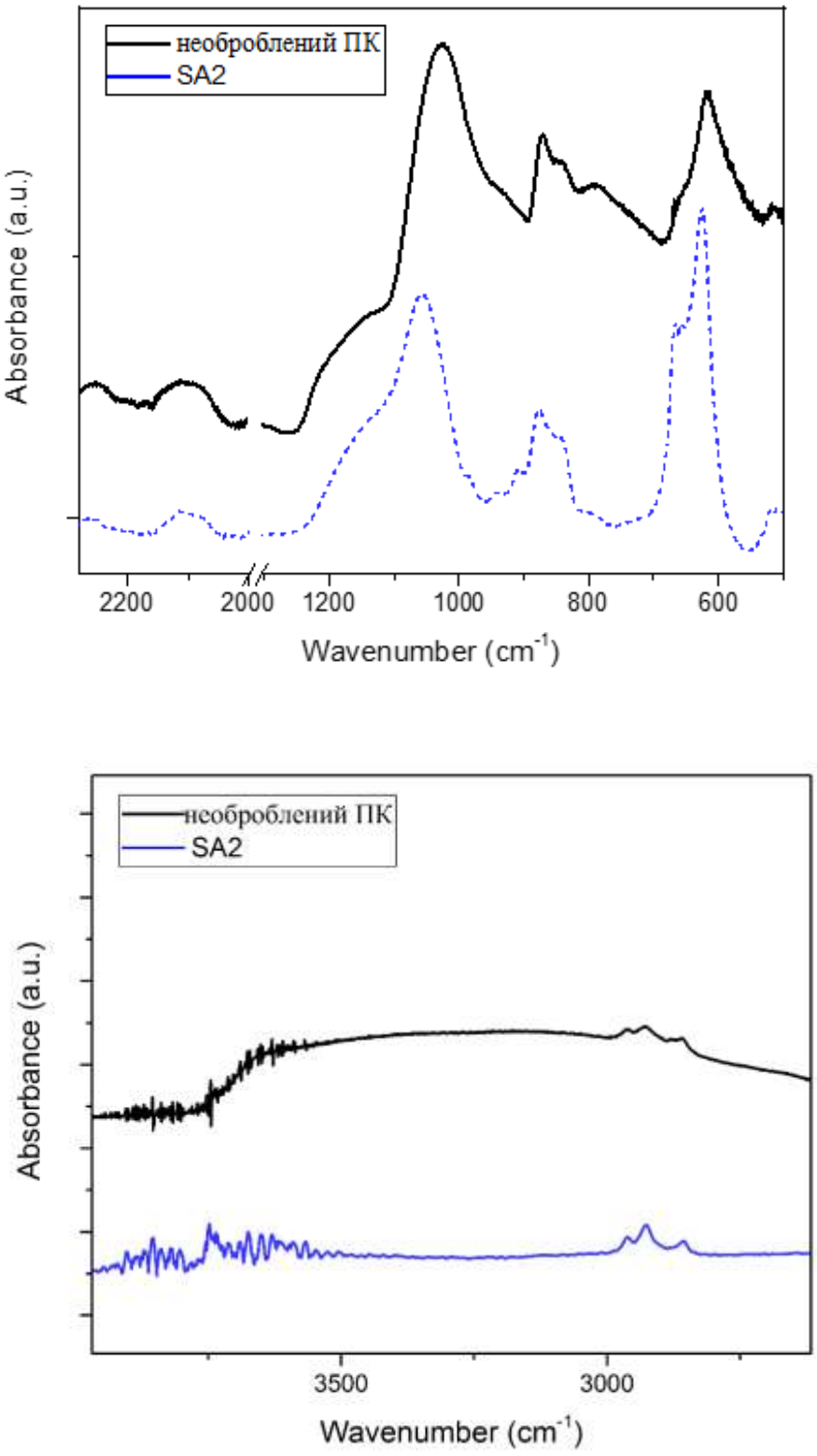


Рис.3.3. FTIR спектри обробленого та необробленого зразків після старіння на повітрі.

Так зміщення в бік менших хвильових чисел може свідчити про нестехіометричний склад оксиду. Вузька смуга, що спостерігається при більших значеннях хвильових чисел ніж для стехіометричного оксиду, свідчить про наявність окремих містків Si-O-Si на поверхні ПК. В даному випадку ширини смуг майже не відрізняються. Отже, ймовірно, на поруватій поверхні оброблених зразків формується більш досконалий оксид кремнію. Також є відмінності в структурі смуги в області 600-670 $см^{-1}$: внесок смуги при 660 $см^{-1}$ є значно більшим для обробленого зразка. Однак, найбільш суттєвою різницею є спектри в області внеску ОН груп (рис.3.3). До обробки ПК має Si-OH групи на поверхні та воду в порах, в той час як після обробки ні. Гідрофобність ПК після комплексної обробки навіть при тривалому старінні на повітрі треба враховувати при його використанні.

Виходячи з даних FTIR спектрів, зразок S1 зазнав незначних змін в процесі комплексної обробки в порівнянні зі зразками S2 та S3.

На рис. 3.4-3.6 представлені СЕМ зображення поверхні зразка ПК, що не піддавася обробкам, зразків S2, S3 та S4 (останній пройшов 2 цикли обробки). Видно, що зразки, які пройшли термічну та хімічну обробку мають більш шорстку поверхню ніж необроблений зразок. Також можна відмітити присутність пор з поперечним перерізом видовженої форми, що може бути результатом часткового злиття пор. Розподіл розміру пор для зразків представлено на рис. 3.7 (враховано форму пор). Переважний розмір перерізу пор в S2 по оцінкам СЕМ складав 10-25 нм, що незначно перевищує переважний розмір пор в необроблених зразках (5-15 нм). В зразку S3 помітно пори більшого розміру, в S4 крім пор з видовженим перерізом були виявлені пори близької до округлої форми більшого діаметру (порядку 60-70 нм). Також для цього зразка спостерігалась велика кількість пор, що суттєво не змінили свій розмір (10-15 нм). Скоріш за все, при відпалі на повітрі зразків S3 та S4 до 700°C відбувалося як утворення оксиду кремнію на поверхні, так і перебудова матеріалу та збільшення діаметру деяких пор. Такі ефекти спостерігалися раніше при високотемпературному відпалі

високопоруватого ПК (вище 70%) в азоті [8]. Причина різниці у перетвореннях зразків S2 та S3, S4 полягає у попередньому окисленні зразка S2 при 300°C, що значно зменшує перебудову поруватої структури при вищих температурах.

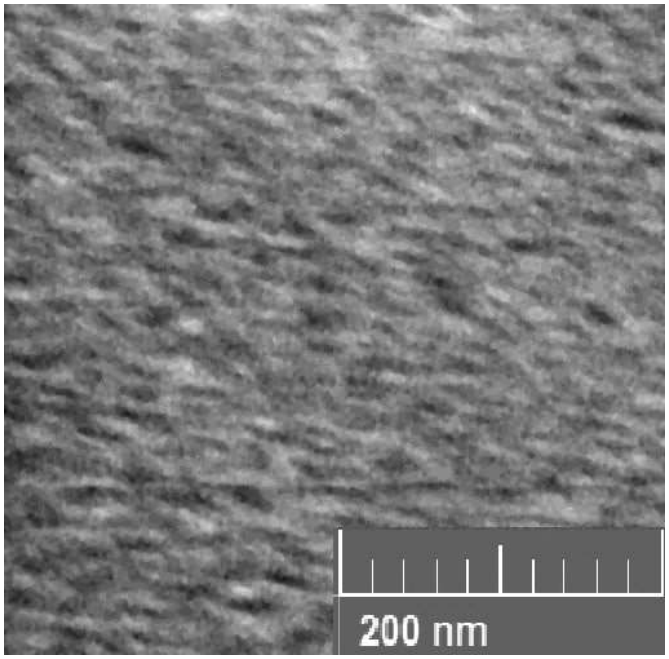


Рис. 3.4. СЕМ зображення поверхні необробленого зразка ПК (а)

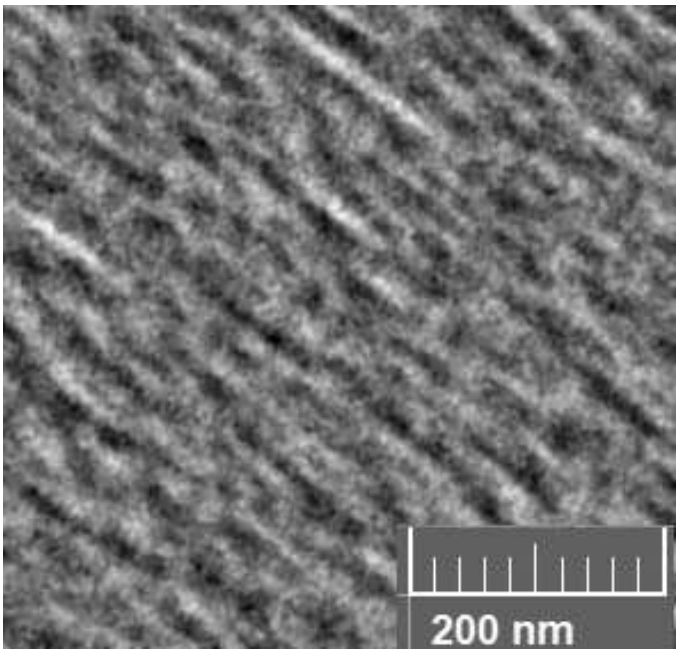
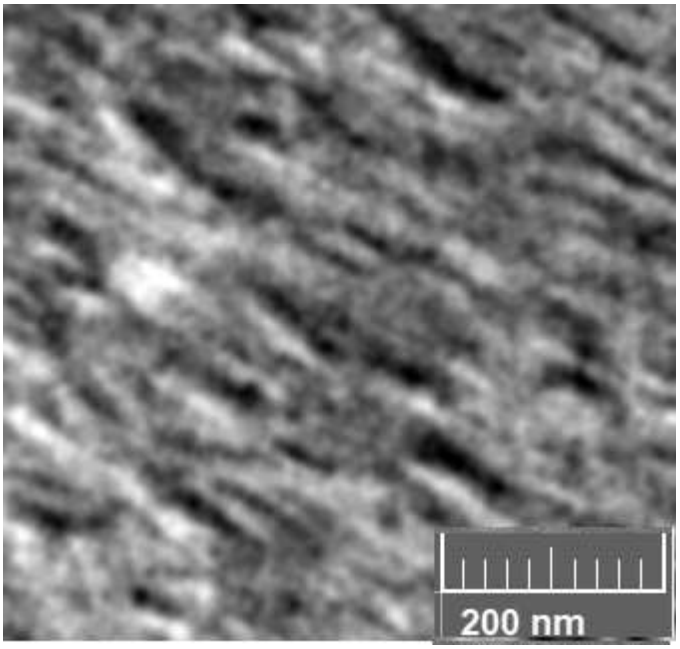
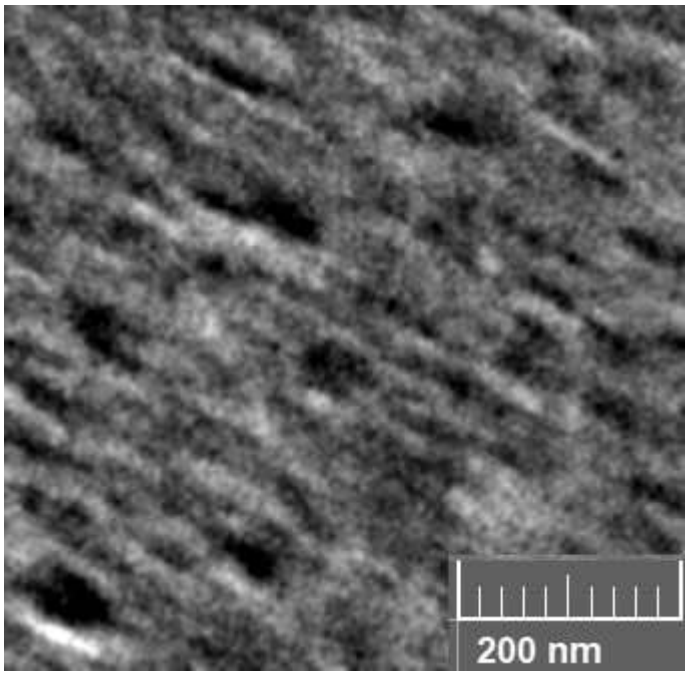


Рис. 3.5. СЕМ зображення поверхні ПК, що окислювався при 300°C протягом 10 хвилин та при 700°C протягом 20 хвилин та травлення - S2



(а)



(б)

Рис. 3.6. СЕМ зображення зразків ПК, що проходив окислення при 700°C протягом 30 хвилин та травлення - S3 (а) та 2 цикли окислення при 700°C протягом 10 та 20 хвилин та травлення після кожного з них - S4 (б).

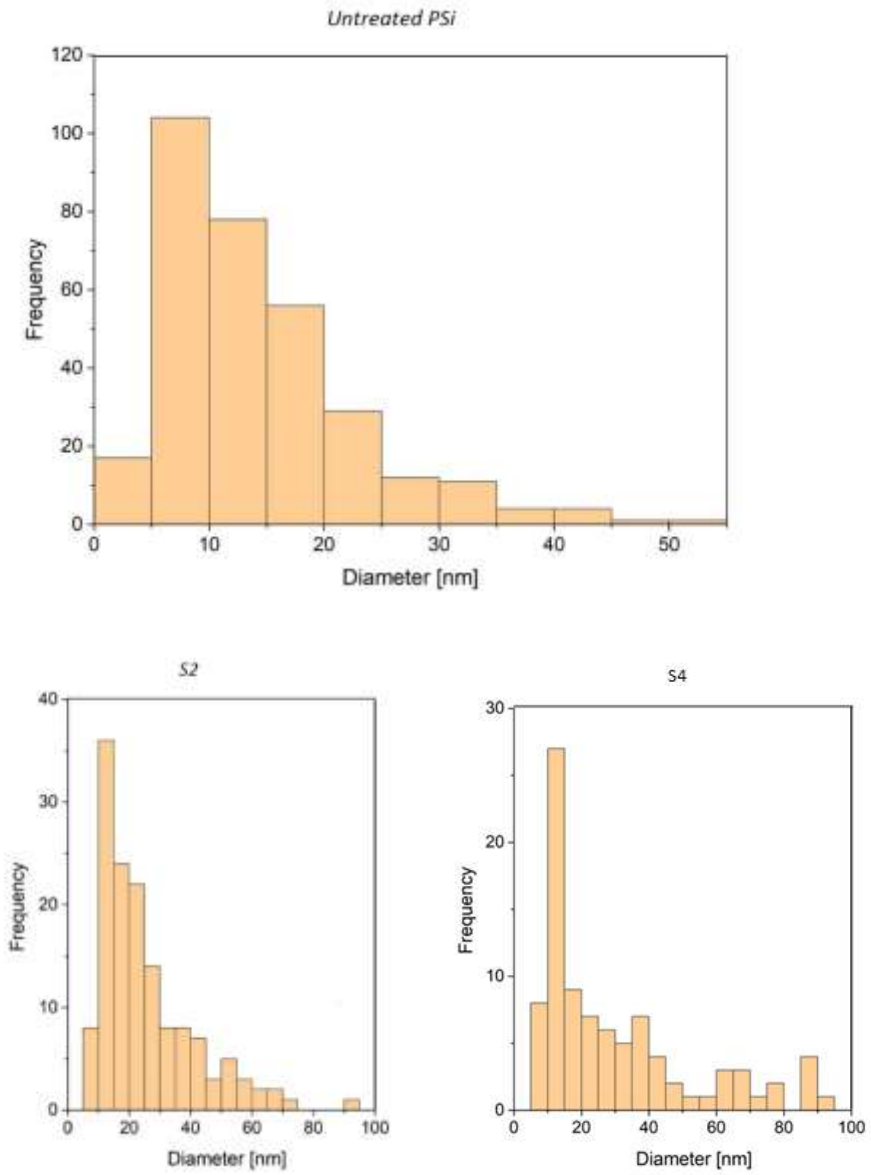


Рис. 3.7. Розподіл розміру пор для деяких зразків.

Гравіметричим способом було оцінено, що значення поруватості максимально змінилось для зразка S4 – приблизно до приблизно 85%.

Отже, показано, що відпал ПК на повітрі з подальшим травленням в плавиковій кислоті може бути способом змінити розмір та форму поперечного перерізу пор, а також поруватість. Форма та розмір пор залежали від температури термічного окислення. При високих температурах (700°C) були отримані поруваті матриці з майже округлими порами розміром близько 60-70 нм, що можуть бути використані в сенсорах для дослідження,

наприклад, великих біомолекул. Нажаль розподіл розміру пор для таких зразків став більш широкий.

Застосовані обробки приводили до перевпорядкування поверхні, що проявилося також в спектрах FTIR у зміщенні смуг, пов'язаних зі зв'язками Si-O та їх перерозподіл для зв'язків $Si-H_x$. При перебудові поверхні ПК виникали поверхні, що по-іншому взаємодіяли з оточуючим середовищем, в результаті чого процес старіння оброблених зразків відрізнявся від такого для щойно анодованих зразків. Важливим результатом, що треба враховувати при використанні поруватих кремнієвих матриць після застосованої в роботі обробки є гідрофобність їх поверхні навіть при тривалому старінні на повітрі.

3.2 Вплив гамма-опромінення

Ще одним ефективним способом модифікувати фізичні та хімічні властивості матеріалів є радіаційні методи впливу. Відомо, що радіаційний вплив може зумовлювати в матеріалі зміни, які (як і в випадку термічного впливу) треба враховувати при створенні та експлуатації наноструктур з точки зору їх стабільності. З іншого боку їх можна використати для контрольованої зміни структури та властивостей матеріалів. Оскільки радіаційний вплив часто впливає на дефекти в матеріалі, то вплив на наноматеріали з розвиненою поверхнею, що, як правило, містить багато дефектів, може бути значним.

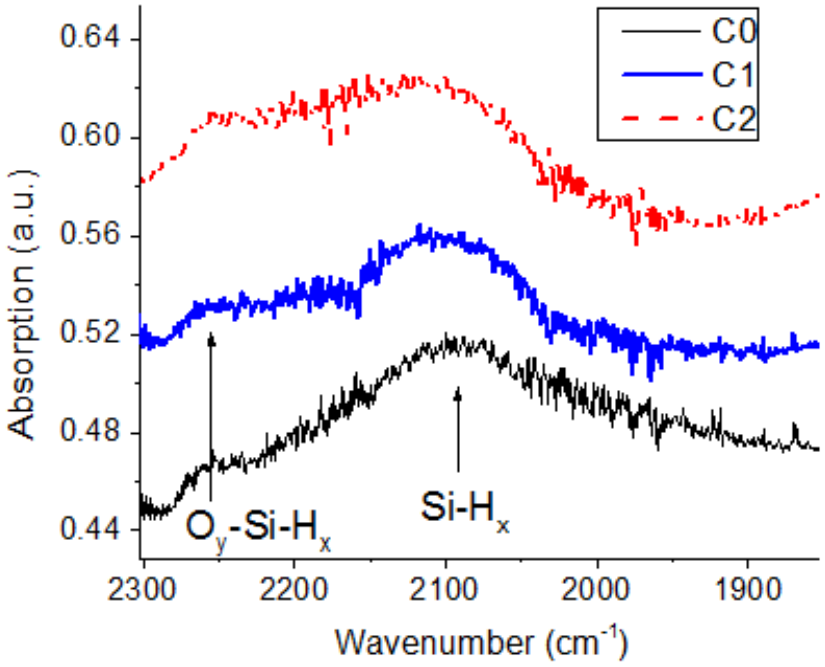
Утворення дефектів є головним результатом гамма-опромінення монокристалічного, поруватого та нанокристалічного кремнію. Було встановлено, що для наноструктурованого кремнію вплив опромінення визначається дозою та тривалістю опромінення. Також свій внесок має середовище, у якому відбувається опромінення та стан поверхні кремнію, зокрема ступінь окислення та морфологія поверхні матеріалу [17, 18, 19]. Викликані гамма-опроміненням зміни в наноструктурованому кремнії мали місце як під час, так і після завершення опромінення. Велика кількість досліджень була присвячена впливу гамма-опромінення на фотолюмінесценцію наноструктурованого кремнію, які мали розміри

наноструктур 2-4 нм [17, 18, 19]. В ході цих досліджень було з'ясовано, що в залежності від дози опромінення та типу наноструктурованого кремнію, результатом може бути як збільшення, так і зменшення кількості поверхневих обірваних зв’язків [17, 19]. Крім того, було задокументовано окислення зразків, яке було значним при опроміненні тільки що анодованого поруватого кремнію високими (понад 10^7 рад) дозами [17, 18, 19].

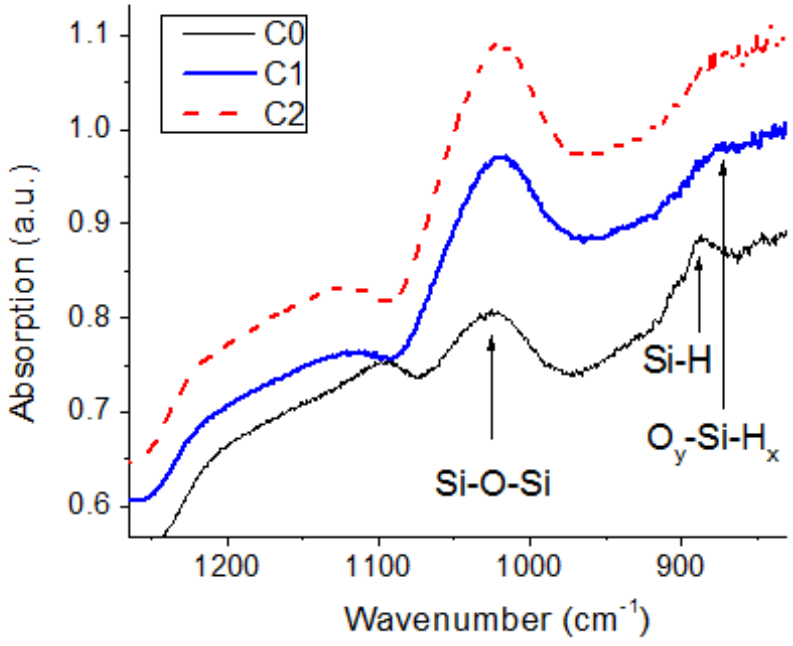
В даній роботі досліджувався вплив гамма опромінення на частково окислені на повітрі зразки мезопоруватого кремнію з різною поруватістю. Дані зразків наведені в розділі 2 (таблиці 2.2). Вплив опромінення на мезопоруватий кремній може значно змінити стан його поверхні та запустити хімічні реакції. У зв'язку з цим, у роботі досліджувалися хімічні зміни в поруватому кремнії, індуковані гамма-опроміненням.

Зміни складу поверхні поруватих структур після опромінення спостерігалися в ІЧ спектрах на рис. 3.8-3.10. Було досліджено три серії з різними поруватостями (а отже, площею поверхні та морфологією пор). Спектри на рисунках наведено в діапазонах 2300-1900 $см^{-1}$ та 1300-500 $см^{-1}$, оскільки саме в цих діапазонах спостерігалися смуги, що зазнавали змін.

На рис. 3.8-3.10. представлені зміни ІЧ спектрів поглинання неопромінених та опромінених зразків серій С та Н дозами 100 та 5000 Гр. В них спостерігалися смуги зв’язків $Si\text{-}H_x$, смуги валентних коливань яких є в області 2030-2170 $см^{-1}$, а деформаційних коливань - 590-690 $см^{-1}$ [14, 15].

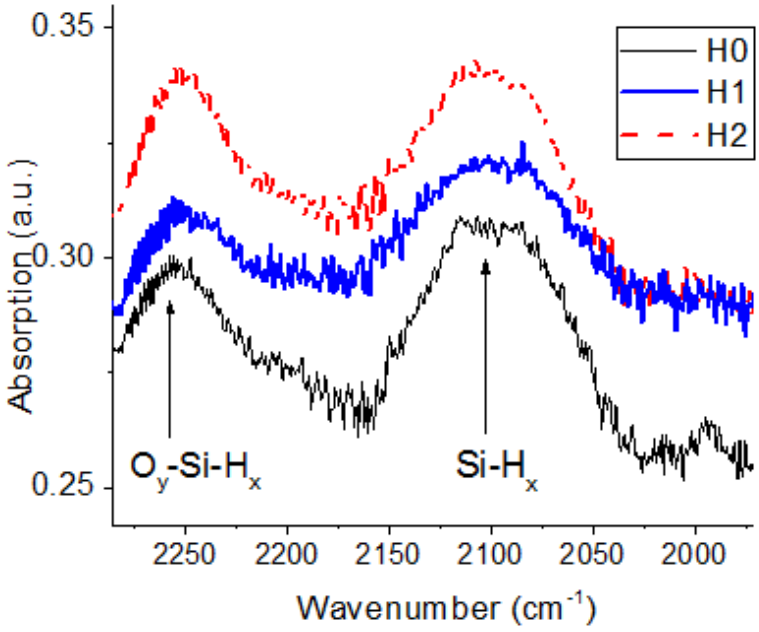


а)

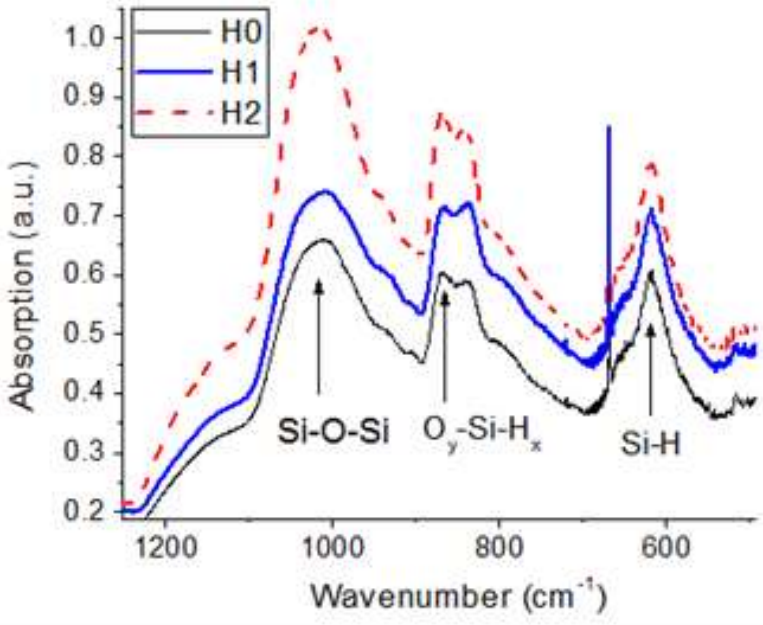


б)

Рисунок 3.8. ІЧ спектри вихідного зразка С0 до опромінення та зразків С1 та С2 після опромінення в діапазоні 2300-1900 $см^{-1}$ (а) та 1300-800 $см^{-1}$(б)



а)



б)

Рисунок 3.9. ІЧ спектри вихідного зразка H0 до опромінення та зразків H1 та H2 після опромінення в діапазоні 2300-1900 см$^{-1}$ (а) та 1300-500 см$^{-1}$ (б).

Смуги зв’язків Si-H в конфігураціях O_y-Si-H_x були в областях 830-890 $см^{-1}$ та 2160-2290 $см^{-1}$; найінтенсивніші з них смуги зв’язків SiH в групах O_3-Si-H фіксувалися при 870 $см^{-1}$ та 2260 $см^{-1}$. Спостерігалася також інтенсивна широка асиметрична смуга близько 1030 $см^{-1}$ з плечем при 1150 $см^{-1}$, пов’язана з асиметричною валентною модою зв’язків Si-O-Si.

Інтенсивності всіх смуг були нижчими для зразків з меншою поруватістю, що пов’язано з меншею площею їх внутрішньої поверхні.

Після опромінення малими дозами для всіх зразків спостерігалося зростання інтенсивності смуг, відповідних зв’язкам Si-O-Si та Si-H в конфігурації O_3-SiH, а також зменшення інтенсивності смуг, що відповідають Si-H_x . Це можна пояснити тим, що при опроміненні такими дозами воднева пасивація поверхні частково руйнується та утворюються обірвані зв’язки кремнію. При опроміненні, а також після нього (при подальшому перебуванні на повітрі) на поверхні утворюються кремній-кисневі зв’язки. Таке окислення є слабким і залежить від дози опромінення. Порівнюючи наші результати з іншими дослідженнями [17, 18], можна зауважити, що вплив опромінення на хімічний склад поверхні частково окислених зразків, що досліджували ми, є меншим ніж зовсім неокислених зразків. Це можна пояснити меншою кількістю водневих зв’язків на поверхні частково окислених зразків. Однак слід взяти до уваги, що дози в нашій роботі та роботі [17,18] відрізнялися.

Аналогічні зміни були і для серії зразків К. В таблиці 3.2 наведено співвідношення інтенсивностей смуг, що відповідають Si-O-Si та Si-H, відповідно (I_{1030}/ I_{625}) для зразків Н та К. Варто відмітити, що це відношення зростає для всіх зразків при збільшенні дози до 5000 Гр. Отже, малі дози стимулюють окислення кремнієвої поверхні, однак незначного ступеню. Початкові значення відношень залежать від поруватості, і відповідної морфології та площі поверхні зразків, однак зростання відношення спостерігалось для всіх зразків.

Таблиця 3.2. Відношення інтенсивностей смуг, що відповідають Si-O-Si та Si-H зв’язкам.

Зразок	H0	H1	H2	H3		K0	K1	K2	K3
I_{1030}/ I_{625}	1.51	1.61	2.06	1.45		2.27	2.82	3.0	1.85

Інша картина спостерігається при збільшенні дози до 50000 Гр. Порівняння ІЧ спектрів для зразків серії К представлено на рис. 3.10. Зразу після опромінення великою дозою падає фон поглинання. Через 3 місяці зберігання на повітрі фон частково відновлюється. Відношення I_{1030}/ I_{625} падає зразу після опромінення і через 3 місяця зберігання ПК на повітрі знов зростає. Ефект спостерігався для всіх серій зразків. Причому відновлення було більш суттєвим при підвищенні поруватості. Для інших доз такого ефекту не спостерігалося.

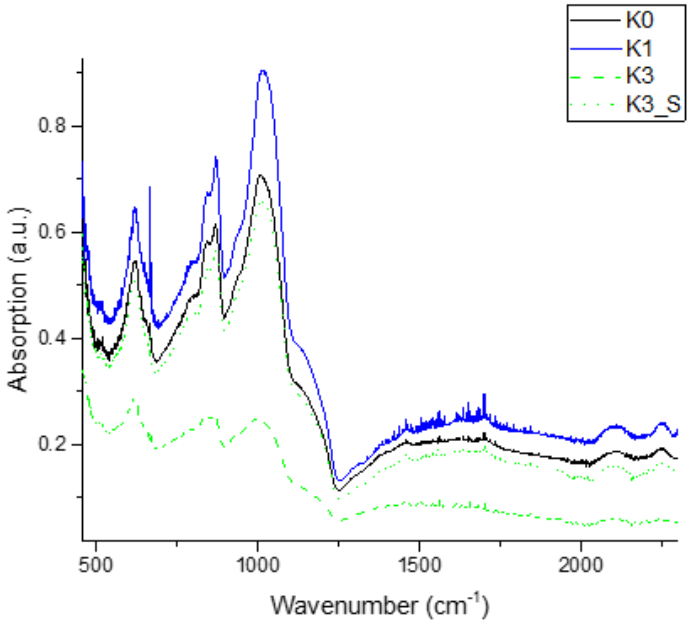


Рисунок 3.10. ІЧ спектри вихідного зразка К0 до опромінення та зразків К1 та К3 після опромінення, а також К3_ в діапазоні 2300-1900 $см^{-1}$ (а) та 1300-500 $см^{-1}$(б).

В межах даного дослідження важко визначити природу таких змін. Інші автори, що досліджували дію різних доз гамма опромінення на системи «нанокристаліти кремнію в матриці оксиду кремнію», спостерігали пасивацію поверхневих обірваних зв’язків нанокристалів при малих дозах (зростання інтенсивності фотолюмінесценції) і утворення радіаційних дефектів - поверхневих обірваних зв’язків - при більших дозах (падіння інтенсивності фотолюмінесценції). Це узгоджується з нашими даними.

Ймовірно, дози порядку 50000 Гр стимулюють руйнування поверхневих зв’язків, причому в більшій мірі кремній – кисневих містків.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що комплексна обробка наноструктурного поруватого кремнію, що включала термічне окислення при температурах 300-700°С та хімічне травлення в плавиковій кислоті, приводить до зміни морфології пор. Розміри пор та їх форма залежать від температури відпалу та режимів обробки. Збільшення латерального розміру частини пор в 4-5 разів спостерігалося в результаті двократного нагрівання до 700°С та травлення поруватого кремнію. Зміна морфології пов’язана з двома процесами – утворенням/травленням шару оксиду кремнію на поверхні та високотемпературною перебудовою матеріалу. Попереднє окислення при 300°С значно зменшує перебудову поруватого кремнію при більш високих температурах.

2. За допомогою ІЧ-спектроскопії встановлено, що поверхня поруватого кремнію після комплексної обробки по-іншому взаємодіє з оточуючим середовищем (повітрям), що проявляється у зміщенні смуги, пов’язаної зі зв’язками Si-O-Si в спектрах, та відсутності зв’язків OH на поверхні. Це може бути пов’язане з виникненням нових орієнтацій поверхонь в результаті перебудови кремнієвої наноструктури.

3. Виявлено, що в результаті дії гамма-опромінення спостерігаються незначні зміни складу поверхні поруватого кремнію, причому опромінення дозами 100-5000 Гр стимулює окислення поруватого кремнію на повітрі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms. *Applied physics.* 1992. Vol. 71.

[2]. Lehmann V. Electrochemistry of Silicon. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.

[3]. Halimaoui A. Porous silicon formation by anodisation. Properties of Porous Silicon. The Institution of Electrical Engineers, London, 1997. pp. 12–23.

[4]. Organic and aqueous electrolytes used for etching macro- and mesoporous silicon / M. Christophersen, J. Carstensen, K. Voigt [et al.]. *Physica Status Solidi*. 2003. Vol. 197. P. 34–38.

[5]. Electrochemical formation of porous silica: Toward an understanding of the mechanisms / S. Frey, S. Keipert, J.-N. Chazalviel, [et al.]. *Physica Status Solidi*. 2007. Vol. 204. P. 1250–1254.

[6]. Astrova E.V., Vasunkina T.N. Formation of macropore nucleation centers in silicon by ion implantation. *Semiconductors.* 2002. Vol. 36. P. 564–567.

[7]. Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes / H. Jia, X. Li, J. Song [et al.]. *Nature communications.* 2020. Vol. 9.

[8] Controlled enlargement of pores by annealing of porous silicon / J. Salonen, E. Mäkilä, J. Riikonen [et al.]. *Physica Status Solidi.* 2009. Vol. 206. No. 6. P. 1313–1317.

[9]. In-depth study of annealed porous silicon: Understand the morphological properties effect on negative LiB electrode performance / A. Roland, A. Dupuy, D. Machon [et al.]. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 323. P. 134758.

[10]. Salonen J., Mäkilä E. Thermal stabilization of porous silicon. *Woodhead Publishing*. 2021. P. 3-26.

[11]. As-growth and Annealing Porous Silicon Mirrors for Optical Applications in the UV / Morales, Salgado, Guillermo [et al.]. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems.* 2020. Vol. 7. P. 1-6.

[12]. Study of porous silicon behavior via neutron irradiation: Fabrication and characterization / G. Ghazi Ali, A. U. AuobSulaiman, M. H. Younus. *Results in Physics*. 2019. P. 2211-3797.

[13]. Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes / W. An, B. Gao, S. Mei [et al.]. *Nature communications*. 2019. No. 1447.

[14] Detection of different states of water and oxide layer in porous silicon by IR spectroscopy / M. Ye. Korniyenko, V. A. Makara, V. B. Shevchenko [et al.]. *Physica Status Solidi*. 2007. Vol. 4. № 6. P. 2131– 2135.

[15] Study of the Effect of Nitric Acid in Electrochemically Synthesized Silicon Nanocrystals: Tunability of Bright and Uniform Photoluminescence / A. Morales-Sánchez, M.A. Cardona-Castro, L. Licea-Jiménez, L. Palacios-Huerta [et al.]. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. P. 2015.

[16] Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition / P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi [et al.]. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1986. №3. P.689-694.

[17] Gammarays irradiation: An effective method for improving light emission stability of porous silicon / J.S. Fu, J.C. Mao, E. Wu [et al.]. *Applied physics*. 1993. Vol. 63. № 17. P. 1830 -1832.

[18] Photoluminescence peak energy evolution for porous silicon during photo-oxidation and gamma -ray oxidation / L.Z. Zhang, B.Q. Zong, B.R. Zhang [et al.]. *Condensed Matter Physics*. 1995. Vol. 7. № 3. P. 697-704.

[19] Influence of Radiation on the Luminescence of Silicon Nanocrystals Embedded into SiO_2 Film / I. P. Lisovskyy, M. V. Voitovych, V. V. Voitovych [et al.]. *Journal of Nanomaterials*. 2016. Vol. 2016. ID 9674741.