

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

На правах рукопису

**Керування морфологією поруватого кремнію шляхом електрохімічних
та хімічних обробок**

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

Кваліфікаційна робота магістра
студента 2 року навчання
Миколи КРАВЧУНА

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

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «21» травня 2026 р.

В.о. завідувача
кафедри фізики металів



Михайло СЕМЕНЬКО

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Микола КРАВЧУН. Керування морфологією поруватого кремнію шляхом електрохімічних та хімічних обробок.

Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика наносистем». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2026.

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

У цій роботі досліджується вплив варіації параметрів електрохімічного анодування та подальших обробок на морфологію та наноструктуру поруватого кремнію. Основними методами дослідження є СЕМ та КРС. Основний акцент зроблено на еволюції розмірів нанокристалітів з глибиною зразка.

Ключові слова: поруватий кремній, електрохімічне анодування, морфологія, наноструктура, нанокристаліти, СЕМ, КРС.

SUMMARY

Mykola KRAVCHUN. Engineering the Morphology of Porous Silicon through Electrochemical and Chemical Treatments.

Master's qualification thesis in specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics of nanosystems». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2026.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Viktoria SHEVCHENKO, Associate Professor of Metal Physics Department.

In this work, the effect of varying the parameters of electrochemical anodization and subsequent treatments on the morphology and nanostructure of porous silicon is investigated. The main methods of investigation are SEM and Raman spectroscopy. The main emphasis was on the evolution of nanocrystallite sizes with sample depth.

Keywords: porous silicon, electrochemical anodization, morphology, nanostructure, nanocrystallites, SEM, Raman spectroscopy.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1 Електрохімічне анодування та подальші обробки поруватого кремнію.....	6
1.2 Аналіз розмірів нанокристалітів методом спектроскопії КРС	8
1.3 Вплив післясинтезних обробок на стабільність та розмір нанокристалітів	13
II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	18
2.1 Синтез зразків поруватого кремнію методом електрохімічного травлення.....	18
2.2 Модифікація поруватого кремнію після електрохімічного травлення	22
2.3 Дослідження морфології зразків за допомогою скануючого електронного мікроскопа.....	24
2.4 Вимірювання спектрів КРС та їх аналіз	24
2.5 Вимірювання спектрів FTIR	31
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	32
3.1 Вплив режимів анодування на морфологію зразків	35
3.2 Зміна морфології поруватого кремнію в результаті обробок після електрохімічного травлення.....	47
ВИСНОВКИ	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	54

ВСТУП

Сучасний етап розвитку науки та інженерії характеризується стрімким переходом до нанорозмірних систем, особливо в таких галузях, як фізика конденсованого стану, твердотільна електроніка та нанотехнології. Поруватий кремній посідає особливе місце серед великої кількості наноматеріалів. Останнім часом він привертає до себе величезну увагу наукової спільноти. Поруватий кремній унікальний через декілька причин. Найголовніша з них полягає в тому, що всі характеристики, а саме фізичні, хімічні, оптичні, електричні, люмінесцентні тощо, можна точно налаштовувати шляхом контролю за параметрами його внутрішньої структури. Головними характеристиками є розмір пор, рівень поруватості, товщина поруватого шару, а також форма та взаємне розташування пор і міжпорових стінок, хімічний склад поверхні пор. Вони визначають питому площу поверхні, теплопровідність, електропровідність, спектральний діапазон люмінесценції та ефективність генерації світла. Завдяки високій площі поверхні (200-800 м²/г), різноманітній структурі поруватої матриці та біосумісності даний матеріал має великий потенціал у застосуванні в сенсориці, біології та медицині. Проте морфологія поруватого кремнію надзвичайно чутлива до умов його отримання. Великий ефект мають й подальші фізичні та хімічні обробки.

Незважаючи на те, що було проведено велику кількість досліджень поруватого кремнію, все ще залишається великою проблемою те, що точне керування структурними параметрами є занадто складним, а в деяких випадках метод не дає стабільних результатів. Також лише частково розв'язаною залишається проблема забезпечення довготривалої стабільності оптичних властивостей внаслідок делікатної структури матеріалу та помірної реакційної здатності поруватого кремнію на повітрі.

Як видно, виникає гостра потреба в подальших детальних наукових дослідженнях поруватого кремнію, насамперед у вивченні механізмів зміни

морфології, наноструктури та хімічного складу під впливом різних чинників на всіх етапах виготовлення або їх комбінації. В першу чергу необхідно покращити розуміння базових процесів отримання поруватого кремнію, а саме електрохімічного анодування і термічних, хімічних та інших обробок. Таким чином, керування структурою поруватого кремнію є безумовно актуальною темою досліджень. В цій роботі досліджується, як різниця густин струму при анодуванні, додавання окислювача в електроліт та подальші термічні та хімічні обробки впливають на морфологію та внутрішню наноструктуру поруватого кремнію.

Метою даної роботи є здійснення контролю морфології поруватих кремнієвих шарів та оцінка розмірів кристалітів кремнієвого каркасу зразків, що синтезувалися при різних режимах електрохімічного травлення та модифікувалися шляхом хімічних обробок.

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Поруватий кремній (ПК) є унікальним наноструктурованим матеріалом. Його властивості визначаються не лише його хімічною природою та тим фактом, що кремній є напівпровідником, а й різноманітними параметрами його наноструктури, а саме: поруватістю, розміром і морфологією пор та розміром нанокристалітів. Завдяки розвиненій поверхні та квантовим ефектам просторового обмеження носіїв заряду та фононів, поруватий кремній має перспективи застосування в оптиці, сенсоричі, медицині, акумуляторних технологіях [1, 2]. Тим не менше, головним викликом залишається точне керування морфологією та іншими параметрами поруватого кремнію під час травлення та подальших обробок.

1.1 Електрохімічне анодування та подальші обробки поруватого кремнію

Основним та в свою чергу найбільш технологічним методом отримання поруватого кремнію є електрохімічне анодування. Він дозволяє здійснювати точний контроль над параметрами структури матеріалу безпосередньо під час синтезу. В основі методу лежать електрохімічні реакції, в результаті яких відбувається розчинення кремнієвої підкладки в розчині плавикової кислоти (HF). В основі механізму формування пор лежать локальні високі напруження електричного поля, які з'являються на дефектах поверхні. В подальшому витравлюються канали паралельно стінкам пор. Кремнієві стінки залишаються недоторканими завдяки збідненню у них носіїв заряду (дірок) [3].

Морфологія поруватого кремнію, а саме топологія, розміри пор та нанокристалітів, визначається складною взаємодією багатьох чинників. До внутрішніх чинників належать характеристики підкладки, до зовнішніх – параметри травлення. Питомий опір вихідного кремнію є одним із найважливіших факторів [2]. Мезопори стовпчастого типу зазвичай формуються на підкладках з низьким опором (високий рівень легування). В

той же час високоомні підкладки (низький рівень легування) сприяють утворенню розгалуджених систем пор.

Безпосереднім методом керування морфологією є варіювання густини струму (j). Є пряма та надійна кореляція: зростання густини струму призводить до збільшення поруватості та навпаки. Це відбувається внаслідок більш інтенсивного розчинення кремнієвої підкладки на фронті травлення. Варто зазначити, що при високих значеннях густини струму спостерігається суттєве зменшення товщини кремнієвих стінок. Саме цей метод є основним для отримання нанокристалітів малого розміру (менше 5 нм), в яких квантово-розмірні ефекти кратно збільшуються [4, 5]. Надмірне збільшення густини струму може призвести до повного руйнування поруватої структури.

Інша цікава та ефективна методика керування морфологією полягає в додаванні до електроліту окислювачів. Найбільш розповсюджений гідроген пероксид (H_2O_2). Під час звичайного анодування швидкість травлення зазвичай обмежена внаслідок недостатньо швидкої генерації дірок на межі електроліту та кремнію. Додавання перекису водню пришвидшує народження дірок та забезпечує більш рівномірне бокове травлення. Внаслідок цього утворюється менш хаотична структура без радикального збільшення поруватості. Це є важливим для виникнення у матеріалі стабільної люмінісценції. Також використання перекису водню сприяє формуванню гладкіших стінок пор та зменшенню частки аморфної фази [5].

Пост-електрохімічна обробка зразків у плавиковій кислоті є додатковим інструментом у контролі морфології поруватого кремнію. Так як після виготовлення зразки окислюються на повітрі, виникає шар SiO_2 на поверхні. Повторне занурення в кислоту дозволяє видалити окисел. Це призводить до збільшення поруватості та зменшення діаметра нанокристалітів. Комбінуючи підбір параметрів електрохімічного травлення та повторної обробки у плавиковій кислоті можна досягти вузького та контрольованого розподілу нанокристалітів за розміром [1].

За допомогою методу електрохімічного травлення можна доволі легко синтезувати структури з бажаною поруватістю. Проте на морфологію також впливає і тип підкладинки. Аналіз пор за розміром для обох типів показує, що для підкладок р⁺-типу характерні чітко виражені мезопори, в контрасті до цього, підкладки звичайного р-типу сприяють утворенню мікропоруватого кремнію (розмір пор < 3 нм). В такому випадку, питома площа поверхні може сягати критичних значень, що впливає на ефективність та передбачуваність подальших обробок. Зокрема, спостерігається безпосередня кореляція з інтенсивністю подальшого окиснення [6].

Добре відомо, що при збільшенні густини струму спостерігається зростання поруватості. Проте спостерігається і зсув максимуму розподілу пор у бік більших значень. Даний факт не можна ігнорувати при проектуванні оптичних пристроїв на основі поруватого кремнію, де ключовим фактором є розсіювання світла на неоднорідностях поверхні [2].

1.2 Аналіз розмірів нанокристалітів методом спектроскопії КРС

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) є одним із найбільш ефективних, інформативних та умовно неруйнівних методів дослідження морфології та наноструктури поруватого кремнію. Даний метод є потужним та, у свою чергу, незамінним для оцінки розміру нанокристалітів. Він базується на комбінаційному розсіюванні фотонів від лазерного опромінення на оптичних фонах. В результаті зі спектра можна витягти декілька параметрів наноструктури, які дуже складно, або неможливо отримати за допомогою інших методів. В першу чергу КРС проводиться для визначення розміру нанокристалітів.

В об'ємному монокристалі кремнію коливання відбуваються в центрі зони Бріллюена з нульовим хвильовим вектором. Результатом цього є вузький та симетричний пік на частоті 520,5 см⁻¹. У випадку поруватого кремнію відбуваються суттєві зміни, зумовлені просторовим обмеженням фононів [4]. Це відбувається через те, що при зменшенні розміру нанокристалітів хвильова

функція фононів стає локалізованою в межах нанокристаліту. В свою чергу, принцип невизначеності Гейзенберга вимагає, щоб локалізація фонона в просторі збільшувала невизначеність допустимих значень імпульсу Δp . Як результат, у процесі розсіювання починають брати участь фонони з ненульовим хвильовим вектором, які не знаходяться точно в центрі зони Бріллюена. Відомо, що дисперсійна крива оптичних фононів у кремнії має спадання частоти при збільшенні відстані від центру зони Бріллюена. Через це фонони з ненульовим хвильовим вектором починають робити свій внесок в комбінаційне розсіювання світла, тим самим змінюючи раманівський спектр. В порівнянні з об'ємним монокристалом, пік починає зміщуватися у сторону низьких хвильових чисел. Також спостерігається асиметричне розширення раманівської лінії в низькочастотній області [3, 7].

Існують декілька моделей для того, щоб кількісно описати отриманий спектр КРС та оцінити розмір нанокристалітів. Однією з них є модель Кемпбелла-Фоше. Згідно з даною моделлю, інтенсивність раманівського розсіювання $I(\omega)$ описується як інтеграл по всій зоні Бріллюена:

$$I(\omega) \sim \int \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4}\right) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (1.2)$$

Де $\omega(q) = 520,5 - 120q^2$, ω – зсув частоти, q – хвильовий вектор, L – розмір нанокристалітів, Γ – природна напівширина піку об'ємного монокристалічного кремнію.

Внесок кожної моди зважується функцією локалізації, яка підкоряється нормальному розподілу. Первинними параметрами, які вилучаються з раманівського спектра, є величина зсуву максимуму $\Delta\omega$ відносно лінії об'ємного монокристалічного кремнію, повна ширина піка на половині максимуму FWHM. Знаючи ці величини, можна отримати розмір нанокристалітів. Спостерігається чітка кореляція між розміром

нанокристалітів та параметрами кривої спектра. Чим меншим є розмір кристалітів, тим більшими є червоний зсув та асиметрія спектра [4].

Іншою особливістю поруватого кремнію є неоднорідність розподілу розмірів нанокристалітів по товщині зразка. КРС є незамінною для цієї задачі. Зйомка спектра на поперечних дозволяє проводити покрокове сканування по всій товщині зразка. Також можна проводити декілька вимірів вздовж поруватого шару для контролю результату. Дослідження в даній області розпочалися відносно нещодавно. Було встановлено, що області, які знаходяться найближче до поверхні (межа кремній - повітря) часто характеризуються сильним зсувом піка до $510 - 515 \text{ см}^{-1}$. Це вказує на наявність дрібних нанокристалітів розміром близько 4 нм. По мірі заглиблення в поруватий шар раманівська лінія поступово зміщується в бік 520 см^{-1} . Це є свідченням того, що розмір нанокристалітів збільшується з глибиною. Такі неоднорідності можна пояснити кінетикою електрохімічного травлення. Від'ємний градієнт концентрації HF з ростом глибини обмежує інтенсивність розчинення на дні пори. У свою чергу було отримано і протилежні результати. В деяких випадках розмір нанокристалітів був максимальним на поверхні та трохи зменшувався з глибиною. [2, 5]. Даний факт вказує на те, що по даному питанню необхідні додаткові дослідження.

На форму КРС-спектра також впливають механічні напруження та температурні чинники. Найбільш поширеною природою напружень та деформацій є термопружні ефекти. Основною причиною термопружних деформацій є те, що коефіцієнти теплового розширення чистого кремнію та його оксиду різні. Це відбувається внаслідок того, що при охолодженні зразка після термічної обробки починають стискати або розтягувати нанокристаліти. Природне та термічне окиснення поруватого кремнію кардинально перерозподіляє напруження у матеріалі. При заміщенні зв'язків Si-H на Si-O-Si спостерігається помітне розширення об'єму приповерхневого шару [8]. У структурах з кремнієм та його оксидом домінують саме напруження розтягу. Деформації розтягу роблять додатковий внесок у червоний зсув [9]. Також

можливі деформації стиснення, які призводять до зсуву у сторону більших хвильових чисел. Через це буває складно відрізнити механічні напруження від розмірних ефектів на спектрі комбінаційного розсіювання. Деформацію розтягу можна помилково інтерпретувати як малі розміри нанокристалітів. Деформація стиснення може, навпаки, компенсувати зміщення піку, тим самим призводячи до завищених розмірів зерен.

Механічні напруження також виникають і як результат неузгодженості решіток елементарних комірок поруватого кремнію та підкладки. Порувата структура схильна до розтягу вздовж площини інтерфейсу [10], що призводить до деформації всієї системи. При цьому, величина напружень залежить від поруватостей. При низькій поруватості напруження схильні проявлятися лише на межі розділу підкладки та поруватого шару. При поруватостях вище 70% система релаксує за рахунок появи мікротріщин. Тим не менше, через високу кривизну поверхні з'являються внутрішні напруження в самих нанокристалітах [11]. Було розраховано, що вбудовані напруження в поруватому кремнії змінюються в межах від 1 до 3 см^{-1} [12]. Цей внесок має бути доданим до розмірного зсуву піка раманівського спектра.

Сканування спектра КРС на поперечних зрізах виявляє наявність градієнта напружень [10]. Біля підкладки спостерігаються найбільші значення стискаючих напружень. Біля розділу поруватий кремній – повітря, напруження схильні до релаксації. Даний факт є обов'язковим до врахування при створенні систем MEMS.

Було виявлено цікавий та потенційно корисний на практиці результат: при подачі струму, який змінюється за експоненціальним законом при електрохімічному травленні, можна компенсувати внутрішні напруження. Отримуються ідеально плоскі консольні структури з поруватого кремнію. Більше того, вони не зазнають деформацій після зняття з підкладки [13].

Структурні дефекти також можуть робити свій внесок в спектр КРС. Вони діють так само, як і межі нанокристалітів, призводячи до локалізації фононів

[14]. Зазвичай дані ефекти не сильно проявляються у поруватому кремнії, проте при деяких морфологіях, вони мають бути врахованими.

Окрім того, напруження виникають і при нагріві від лазерного випромінювання під час самої зйомки спектра. Накладається обмеження на потужність лазера. Так, при використанні високої потужності лазерного опромінення ($> 10 \text{ кВт/см}^2$) поруватий кремній зазнає сильного локального нагріву. Це призводить до ангармонічного зсуву піка.

Більше того, існує ще один побічний ефект від надмірного нагріву від лазера. За високих температур кубічна фаза кремнію перебудовується у гексагональну та аморфну, що проявляється на КРС-спектрі. Чим вища потужність лазера, тим більш домінуючою стає аморфна фаза. Кубічна фаза може повністю зникнути. На спектрі КРС це відображається появою двох нових піків. Гексагональній фазі відповідає середній за шириною пік приблизно на 505 см^{-1} . Аморфній фазі відповідає дуже широкий пік центр якого розташовується близько 480 см^{-1} .

Підсумовуючи, можна сказати, що якщо поставлена задача визначення розміру нанокристалів, для коректного результату необхідно проводити вимірювання при мінімальних потужностях лазера. Альтернативою є пряме врахування температурного внеску до напружень, який може дати неоднозначні результати. Один із таких методів - аналіз співвідношення інтенсивностей стоксової та антистоксової компонентів спектра. З утворенням фаз ситуація виглядає дещо простіше. Можна доволі просто зробити деконволюцію спектру, розклавши його на 2–3 окремі піки та аналізувати кожен окремо [15, 16].

В той же час, відзначається, що в термічно окислених зразках інтенсивність сигналу від КРС падає через зменшення об'єму кристалічної фази. Проте стабільність спектра підвищується, що вказує на те, що термічне окиснення є одним із найнадійніших методів пасивації що надважливо у сенсориці [17].

1.3 Вплив післясинтезних обробок на стабільність та розмір нанокристалітів

Поруватий кремній одразу після процесу електрохімічного анодування є нестабільною системою як структурно, так і хімічно. Цьому сприяють велика питома площа поверхні, яка становить сотні квадратних метрів на грам, та наявність великої кількості розірваних зв'язків. При потраплянні у повітряне середовище, миттєво розпочинаються процеси природного окиснення. Саме тому в більшості випадків післясинтезна обробка є необхідним етапом. Більше того, такі обробки не тільки стабілізують фізичні властивості матеріалу, а й мають величезний потенціал змінювати морфологію поруватого кремнію та керувати розмірами нанокристалітів.

Хімічне травлення у розчині плавикової кислоти після електрохімічного анодування є розповсюдженим, проте ще недостатньо дослідженим методом обробки поруватого кремнію. Його основна ідея полягає в тому, що оскільки після старіння матеріалу на повітрі, або внаслідок його термохімічної обробки поверхневий шар вкривається оксидом, видалення цього шару може мати суттєвий вплив на характеристики поруватого кремнію. Обробка в кислоті призводить до зменшення товщини кремнієвих стінок та зменшення об'ємної частки кремнію в цілому. Тривале перебування зразка в розчині плавикової кислоти дозволяє мати контроль над багатьма параметрами структури [5]. Наприклад, з доволі високою точністю можна досягти збільшення поруватості та розміру пор, зменшення розмірів нанокристалітів. Що важливо, дані процеси є контрольованими. Така обробка зазвичай супроводжується низькочастотним зсувом раманівського піка та зростанням інтенсивності фотолюмінесценції, що є наслідком включення ефектів квантового обмеження. Проте надмірна обробка може призвести до повної деградації кремнієвого каркасу та остаточного руйнування матеріалу.

Термічна обробка (відпал) також відіграє важливу роль. Вона буває двох типів: з доступом та без доступу до кисню. Нагрівання в інертній атмосфері

або вакуумі (без доступу до кисню) сприяє релаксації механічних напружень. Механічні напруження виникають під час анодування через неоднорідний розподіл пор. Їх релаксація може призвести до значної перебудови структури. Відпал з доступом до кисню провокує формування стабільної оксидної оболонки. Внаслідок термічного відпалу створюється більш товстий, щільний та однорідний шар окислу, який набагато краще пасивує поверхневі дефекти. Формування оксидної матриці стабілізує оптичні властивості [9]. Стороннім ефектом є виникнення термопружних деформацій розтягу, що треба враховувати при аналізі спектру КРС. Температура відпалу сильно впливає на кінцевий результат. Так, починаючи з 700 °C, спостерігається агрегація дрібних нанокристалітів. Наслідком цього є збільшення їхнього середнього розміру, що може призвести до зменшення поруватості.

Стабілізація поверхні органічними сполуками потребує окремої уваги. Наприклад, заповнення нанопор рідинами (часто гексадеканом), заміщення зв'язків Si-H стабільнішими Si-C, або функціоналізація іншими органічними сполуками. Дані обробки дозволяють сповільнити деградацію матеріалу. Матеріал може кардинально збільшити теплопровідність при заповненні пор рідинами разом із захистом від окислення [16, 18]. Однією із переваг цього є те, що при знятті спектра комбінаційного розсіювання можна нівелювати небажаний лазерний перегрів, що, своєю чергою, дозволяє використовувати більші потужності лазера. Стабільність розмірів нанокристалітів також залежить від умов зберігання.

Природне окиснення відображається у дрейфі раманівського піка. Тому для більшості наукових досліджень критично важливо проводити вимірювання КРС-спектра одразу після синтезу. Альтернативою є процедура примусової пасивації.

Підсумовуючи, можна сказати, що післясинтезні обробки є потужними інструментами, які спроможні як докорінно змінити морфологію та внутрішню структуру, так і нівелювати високу реакційну здатність поруватого кремнію. Дані вимоги є необхідними для отримання стабільних пристроїв.

Розуміння механізмів впливу HF, температури, функціоналізації та рідких середовищ на морфологію та розмір кристалітів дозволяє створювати надійні наноструктури з точно заданими характеристиками, які спроможні прослужити довгий час.

При використанні в медицині ключовим критерієм є терапевтична ефективність. Необхідно задовольнити декілька вимог. По-перше, важливо забезпечити керований вихід лікувальної речовини. По-друге, сам носій ліків має безпечно вивестися з організму. Від морфології поруватого кремнію на пряму залежать ці процеси. Матриці поруватого кремнію можна класифікувати за розмірами пор. Є традиційний поділ на мікропори (< 2 нм), мезопори (2–50 нм) та макропори (> 50 нм) [19]. Мезопоруватий кремній найбільше використовується у системах доставки ліків, тому що розмір пор має бути однаковим з розмірами молекул речовини, яка доставляється. Проте якщо є задача вміщення молекул більших чи менших розмірів, можна використовувати наповнювач з іншим діаметром пор. Так, малі молекули (наприклад, ібупрофен) ефективно інкапсулюються у пори діаметром 5 нм, тоді як великі (наприклад, білки) потребують великих пор розміром до 50 нм [20]. Морфологія пор є ключовим параметром для керування процесами дифузії. У прямих циліндричних порах відбувається прогнозований вихід ліків. Натомість складна фрактальна структура характеризується просторовими перешкодами, що значно уповільнюють десорбцію. Це дозволяє провести терапію на довгому проміжку часу [21]. Морфологія скелета матриці є також ключовим керованим параметром. Так як тонкі наностінки мають товщину у декілька нанометрів і, як наслідок, високу поверхневу енергію, пришвидшується гідроліз кремнію до ортокремнієвої кислоти. Це є нетоксична форма кремнію, яка легко виводиться нирками [22]. Великі фрагменти кремнію навпаки сповільнюють біодеградацію. Це є надзвичайно важливим для імплантів, де необхідно тривале виведення з організму.

Питома площа поверхні є ключовим параметром для сенсорики. Поруватий кремній може використовуватися в оптичних, електрохімічних та мас-спектрометричних сенсорних системах. Відомо, що ефект просторового обмеження в наноструктурах і у нанозернах кремнію зокрема, проявляється при розмірі порядку 5 нм. Відбувається трансформація кремнію з непрямозонного у прямозонний напівпровідник. Як наслідок, починає проявлятися інтенсивна фотолюмінесценція [23]. На даному ефекті побудовані хемосенсиори, так як відбувається зміна інтенсивності люмінесценції при адсорбції молекул на кремнієвих стінках. Оптична якість шарів у пристроях, які працюють на основі інтерференції, визначається конфігурацією та розміром пор. Як приклад, на основі поруватого кремнію працюють оптичні фільтри Фабрі-Перо або одновимірні фотонні кристали. Чіткий контроль розміру пор з великою точністю задає ефективний показник заломлення шару, який використовується при розрахунках за моделями ефективного середовища [24]. В сенсоричі також використовуються дзеркала Брегга. Ідея полягає в тому, що молекули газу, дифундуючи всередину пор, заміщують собою повітря, що призводить до зсуву піка на спектрі відбиття. При менших за необхідний розмір пор великі органічні молекули не спроможні проникнути всередину [25]. При занадто великих порах питома площа поверхні різко падає. Це призводить до зниження амплітуди корисного сигналу. Керування морфологією пор також важливе для застосування на основі ефекту капілярної конденсації. Її суть полягає в виявленні речовин у повітрі через те, що має місце збільшення локальної концентрації всередині наноканалів.

Отже, морфологія та наноструктура поруватого кремнію виступають фундаментальними параметрами, які визначають фізичні та хімічні властивості матеріалу. Точний контроль за наноструктурою під час електрохімічного анодування дозволяє задовольнити суворі вимоги біомедичних та сенсорних галузей.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Синтез зразків поруватого кремнію методом електрохімічного травлення

Основним методом синтезу поруватого кремнію є електрохімічне травлення. Процес полягає у розміщенні монокристалічної кремнієвої пластини в електроліті на основі плавикової кислоти (HF) та подальшому прикладанні електричного струму. Пластина виступає анодом. Катодом виступає платиновий електрод, який обережно закріплений в об'ємі електроліту. Необхідною умовою реакції є наявність дірок h^+ на межі розділу підкладки та електроліту. Під впливом електричного поля дірки рухаються до поверхні, де вступають у реакцію з атомами кремнію на поверхні, тим самим окислюючи його. В свою чергу, окислений кремній реагує з іонами фтору, утворюючи сполуку SiF_4 та $Si(OH)_4$. Таким чином, атоми кремнію поступово розчиняються у електроліті. Саме електричне поле на поверхні підкладки неоднорідне. Зародки пор утворюються в місцях з більшою напруженістю електричного поля. При рості поруватої структури вглиб, в кремнієвих стінках між ними утворюється дефіцит дірок внаслідок просторового квантового обмеження. Це призводить до того, що структура майже не росте паралельно площині пластини. Пори розвиваються вглиб.

Процес електрохімічного травлення відбувається у спеціальній комірці (рис. 2.1). В даній роботі використовувалася комірка вертикального типу. Кремнієва підкладка встановлюється на мідний електрод (анод) та надійно закріплюється ущільнювачами. Дана система розташовується у фторопластовій ванні та заливається електролітом. В електроліт обережно занурюється платиновий електрод (катод), якому заборонено будь-що торкатися. Для уникнення різноманітних флуктуацій концентрації складових розчину, у ванну додатково занурюється перемішувач.

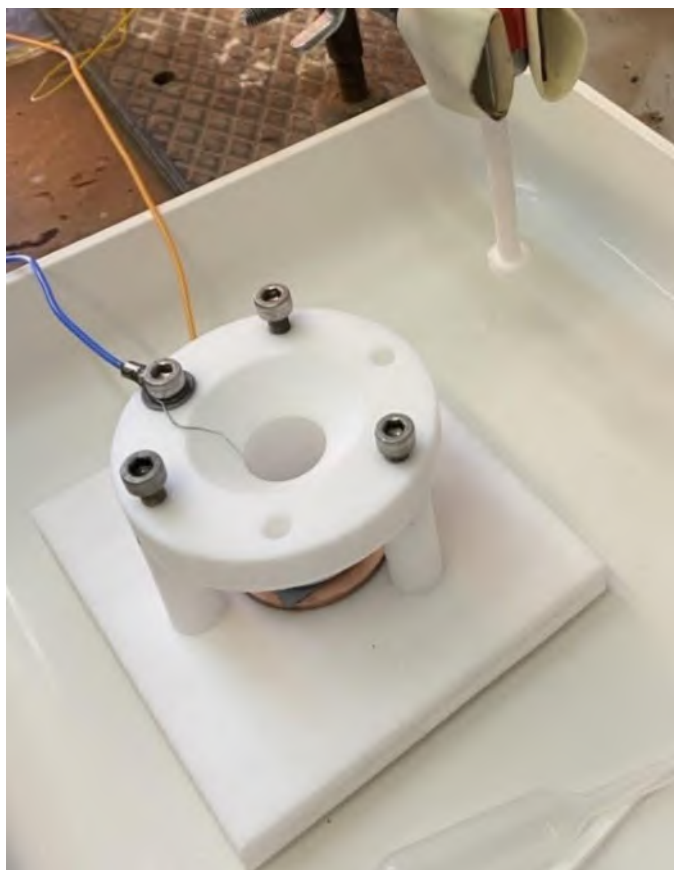


Рис. 2.1. Комірка для електрохімічного травлення та перемішувач

У даній роботі буде досліджуватися, як різні параметри травлення впливають на морфологію поруватого кремнію. Для цієї задачі було синтезовано декілька груп зразків, які відрізнялися між собою різноманітними параметрами травлення.

Першим критерієм, за яким було розділено зразки, був за типом електроліту. Було синтезовано 2 серії зразків – А та В. Для серії А використовувався стандартний електроліт, який складається з розчину плавикової кислоти (HF) з концентрацією 48% в етиловому спирті (C_2H_5OH). Дана суміш була розведена водою у співвідношенні 1:1. При травленні серії В до звичайного електроліту було додано гідроген пероксид (H_2O_2) так, що відносні частки трьох компонентів співвідносилися як 1:1:1. Дана суміш також була розведена водою у співвідношенні 1:1. Етанол додається для зменшення поверхневого натягу, що сильно полегшує вихід бульбашок водню та сприяє змочування пор.

До зразків серії А належать: АS, А-I, А-II, А-III.

До зразків серії В належать зразки: В-I, В-II.

Другим критерієм, за яким розділялися зразки, була густина струму, за якої йшло електрохімічне травлення. Дана фізична величина варіювалася у діапазоні від 50 до 250 мА/см².

У цій роботі для дослідження впливу різних густин струму було відібрано насамперед зразки А-I та А-II. Вони синтезувалися за густин струму 200 та 50 мА/см² відповідно. Зразки АS, А-III та В-II синтезувалися за густини струму 150 мА/см². Зразок В-I синтезувався за густини струму 250 мА/см².

При синтезі використовувалися кремнієві монокристалічні підкладки різного типу, а саме: р⁺ та n⁺. На підкладці n⁺ - типу синтезувалися зразки А-III, В-I та В-II. Всі інші – на підкладці р⁺ - типу.

Всі підкладки мали низький питомий опір (10–20 мОм·см). Товщина всіх підкладок становила 250 мкм. Процес електрохімічного травлення відбувався вздовж кристалографічного напрямку (100).

Зразок АS був розрізаний на 4 частини: АS0, АS1, АS2, АS3. Це є третім критерієм розділення зразків. Це було зроблено для дослідження впливу різноманітних пост-електрохімічних обробок про які йтиметься нижче у даній роботі.

Нижче наведено зведену таблицю з режимами синтезу та ключовими параметрами зразків. Варто звернути увагу на те, що зразки А-III, В-I та В-II травилися на підкладах однакового типу. Саме ці зразки будуть використані для дослідження впливу додаткового окислювача в електроліті.

Таблиця 2.1. Початкові параметри та режими травлення для всіх досліджуваних зразків.

Зразок	Параметри електроліту	Тип підкладки	Товщина поруватого шару (d), мкм	Густина струму (j), мА/см ²
AS0	HF+C ₂ H ₅ OH	p ⁺ -Si	30	150
AS1*	HF+C ₂ H ₅ OH	p ⁺ -Si	30	150
AS2*	HF+C ₂ H ₅ OH	p ⁺ -Si	30	150
AS3*	HF+C ₂ H ₅ OH	p ⁺ -Si	30	150
A-I	HF+C ₂ H ₅ OH	p ⁺ -Si	5	200
A-II	HF+C ₂ H ₅ OH	p ⁺ -Si	4,9	50
A-III	HF+C ₂ H ₅ OH	n ⁺ -Si	30	150
B-I	HF+C ₂ H ₅ OH+H ₂ O ₂	n ⁺ -Si	20	250
B-II	HF+C ₂ H ₅ OH+H ₂ O ₂	n ⁺ -Si	30	150

Товщина шарів вивчалася з використанням оптичного мікроскопа Axio Observer A1M Carl Zeiss (рис. 2.2).



Рис.2.2. Зображення поперечного перерізу зразка, що складається з поруватого шару та підкладки

Неруйнівним гравіметричним методом визначалась поруватість шарів. Суть даного методу полягає у прецизійному зважуванні кремнієвої пластини на трьох етапах, а саме: кремнієвої пластини до анодування m_1 , після формування поруватого шару m_2 та після повного видалення поруватого шару у розчині лугу m_3 .

Поруватість розраховується згідно з формулою:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} * 100\% \quad (2.1)$$

Оскільки метод базується на різниці мас між чистим нестравленим кремнієм та структурою, де частина об'єму замінена повітрям, значення m_3 можна розрахувати теоретично або визначити її за допомогою спеціальних зразків. Таким чином основна серія зберігається неушкодженою для подальших досліджень.

За допомогою даного методу було визначено поруватості для всіх зразків, досліджуваних у роботі.

Таблиця 2.2. Поруватості зразків.

Зразок	AS0	A-I	A-II	A-III	B-I	B-II
P, %	58	64	48	53	87	90

2.2 Модифікація поруватого кремнію після електрохімічного травлення

Модифікація поруватого кремнію після хімічного травлення є важливим етапом обробки, який дозволяє керувати морфологією з великою точністю та стабілізувати його властивості. Кремнієвий каркас сам по собі є доволі крихкою структурою. Пост-електрохімічна обробка дозволяє модифікувати її

у функціональну та стабільну структуру з заданими параметрами, що є необхідним для масового використання досліджуваного матеріалу.

Термічне окислення є одним із основних методів модифікації поруватого кремнію. При температурах від 300 °C до 700 °C відбувається поступове перетворення поверхневого шару кремнію в діоксид кремнію SiO_2 . В результаті вдається змінити геометрію пор. Також стабілізуються люмінісцентні властивості поруватого кремнію. Обробка при температурах вище 700 °C призводить до кардинальної зміни структури матеріалу, зокрема до збільшення поруватості.

Подальша обробка у плавиковій кислоті призводить до стравлення оксидного шару. При цьому сам кремній залишається неушкодженим. Прямим наслідком цього є суттєве збільшення розміру пор через зменшення товщини стінок пор.

Комбінація даних методів дозволить створити структури з унікальною морфологією.

У даній роботі до зразків було застосовано декілька різних обробок та їх комбінацій. Для проведення досліджень вихідний зразок AS було розрізано на 4 частини: AS0, AS1, AS2, AS3.

Зразок AS0 не піддавався жодній із обробок для порівняння та кращого розуміння результату. Зразок AS1 піддався термічній обробці при температурі 300 °C. Після цього він був стравлений в плавиковій кислоті протягом 3 годин. Зразок AS2 спочатку термічно окислювався при температурі 300 °C, потім при 700 °C. Після цього він піддався травленню протягом 5 хвилин в HF. Зразок AS3 одразу термічно окислювався при температурі 700 °C та травився протягом 5 хвилин після цього.

Нижче приведена порівняльна таблиця, де вказано тип обробок, яким піддавалися різні зразки.

Таблиця 2.3. Обробки зразків після електрохімічного травлення.

Зразок	Термічна обробка	Хімічна обробка (травлення в HF)
AS0	Без обробки	Без обробки
AS1	300 °C, 50 хвилин	3 години
AS2	300 °C, 10 хвилин + 700 °C, 20 хвилин	5 хвилин
AS3	700 °C, 30 хвилин	5 хвилин

2.3 Дослідження морфології зразків за допомогою скануючого електронного мікроскопа

Дослідження морфології поверхні та поперечних зрізів отриманих зразків поруватого кремнію проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). Всі зображення були отримані за допомогою приладу Vega 3 Tescan. Метод скануючої електронної мікроскопії є основним для прямої візуалізації наноструктурованих об'єктів, і поруватого кремнію зокрема. В результаті отримується зображення з високою роздільною здатністю та великою глибиною різкості. Пряма візуалізація дозволяє легко вивчати складну та розвинену поверхню поруватого кремнію. Це дозволяє визначити товщину стравленого шару, розмір та розподіл пор, стінок, загалом оцінити морфологію та виявити можливі дефекти. За допомогою додаткових програмних забезпечень можна визначити поруватість поверхневого шару.

У даній роботі СЕМ-зображення були отримані як поверхонь, так і зрізів зразків.

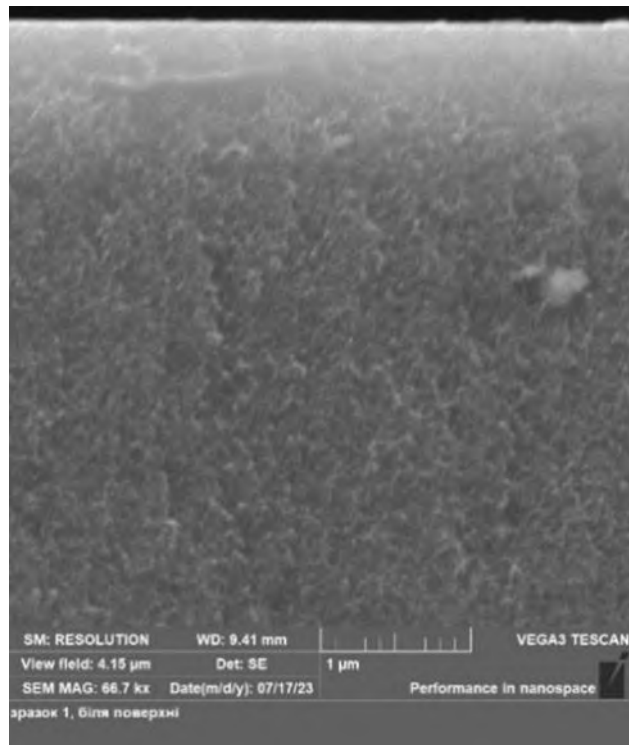
2.4 Вимірювання спектрів КРС та їх аналіз

Дослідження розмірів нанокристалітів проводилося за допомогою спектроскопії КРС. Даний метод є надчутливим до змін у кристалічній структурі поруватого кремнію. Спектр безпосередньо залежить від ефекту

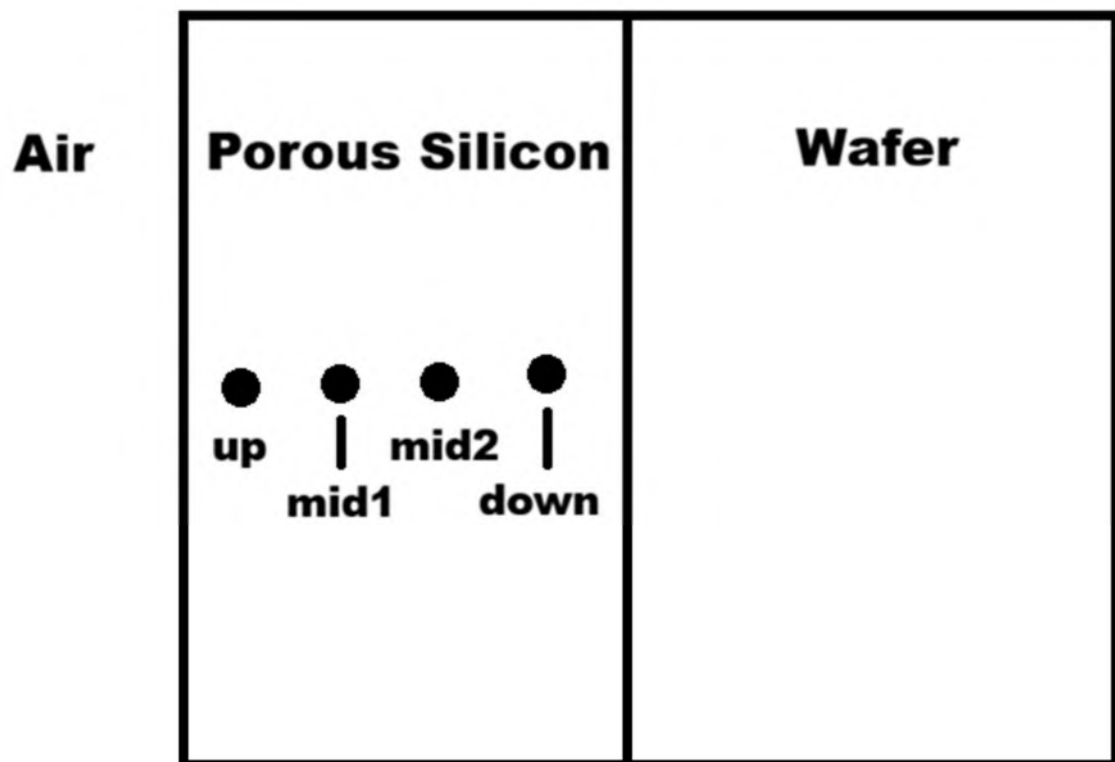
розмірного квантування у нанокристалітах, напружень у матеріалі, а також від можливої наявності інших кристалічних фаз кремнію. Даний метод є умовно неруйнівним, коли використовується мала потужність лазера.

Спектри КРС було знято за допомогою спектрометра Renishaw RMS21. Він був оснащений конфокальним мікроскопом. Це дозволило на місці аналізувати поверхню з високою роздільною здатністю, а також вдало обирати точки проведення вимірів. Використовувався неперервний лазер потужністю 46 мВт з довжиною хвилі 532 нм (зелене світло). Лазерний промінь фокусувався за допомогою лінзи так, що діаметр плями від лазерного випромінювання складав 1- 6 мкм. Найменшого розміру плями досягнуто за допомогою спеціального окуляра зі збільшення в 100 разів. Малий розмір плями дозволив з високою точністю робити виміри зрізів зразків, де товщина поруватого шару становила від 5 до 30 мкм. Аби запобігти локальному перегріву від високої потужності, було встановлено фільтр, який пропускав лише 1% потужності лазера.

Спектри КРС знімалися як і з поверхні, так і у перерізі поруватого кремнію. Всі виміри проводилися 2 рази в різних точках зразка для уникнення випадкових результатів. В деяких відпалених зразках вимірювання проводилися на 10% потужності лазера через слабкий сигнал. Це було зроблено після того, коли було достовірно встановлено, що збільшення потужності не призводить до змін у морфології та наноструктурі поруватого кремнію. Зйомки спектрів поперечного перерізу зразків проводилися за спеціальною схемою. На рис. 2.3 приведено СЕМ зображення бічної поверхні та принципову схему зйомки.



(a)



(б)

Рис. 2.3. Бічна поверхня, з якої знімався спектр КРС (а) та схема зйомки КРС бічної поверхні (б)

Для повного розуміння еволюції наноструктури по глибині зразка вимірювання проводилися у чотирьох точках, які були рівновіддаленими одна від одної. Всі точки лежали на лінії, перпендикулярній до межі розділу повітря - зразок. Точка, яка є найближчою до поверхні, називалася «up», найближчою до підкладки – «down». Точки посередині називалися «mid1» та «mid2», причому точка з індексом 1 була ближчою до поверхні, ніж з індексом 2. Для контролю результату додатково проводився вимір у іншій точці перерізу за тою самою схемою. Місця зйомки спектрів обиралися так, щоб зріз був чистим та незабрудненим можливими домішками у даній точці.

КРС-спектри поверхні були зняті для всіх зразків. Для зразків А-I та А-II додатково були зняті спектри зрізів. Всі спектри КРС, які наведені у даній роботі, є нормованими. На рис. 2.4 для порівняння зображені спектри КРС поруватого та монокристалічного кремнію.

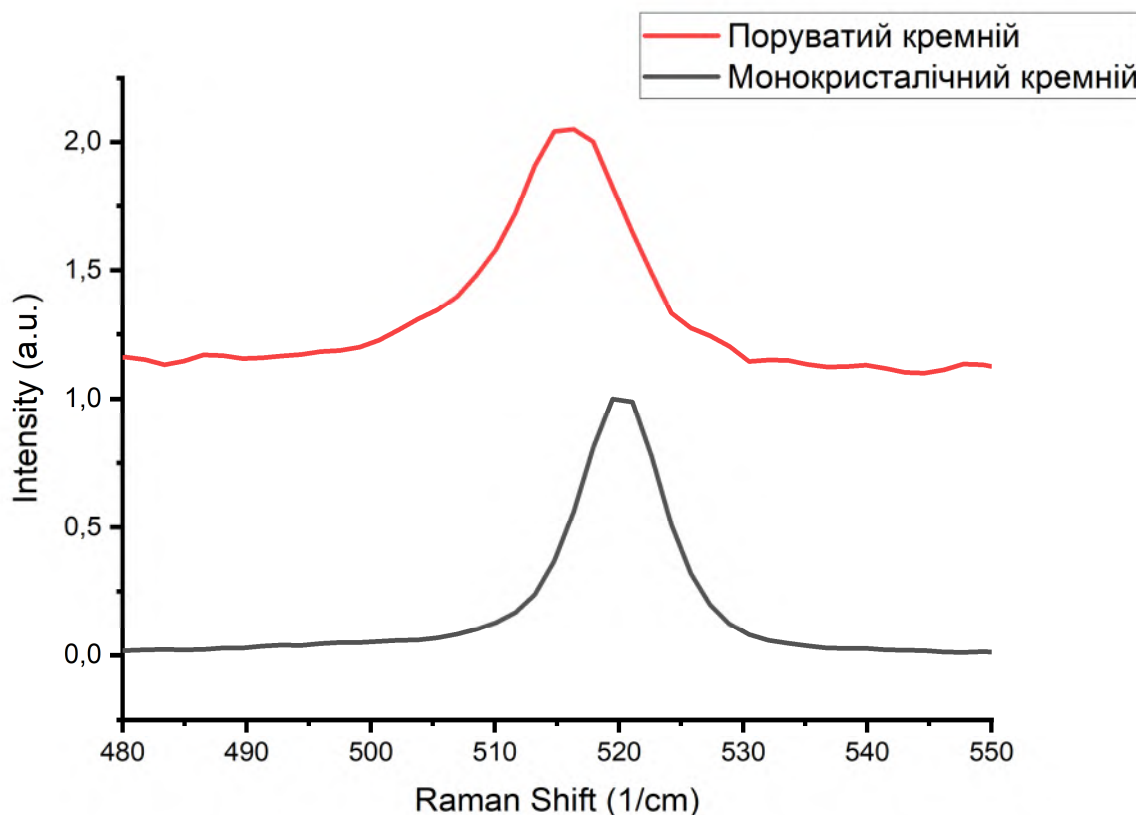


Рис. 2.4. Порівняння спектрів КРС поруватого та монокристалічного кремнію

Як видно, виділяються 3 ключові відмінності в спектрах КРС. По-перше, спостерігається червоний зсув максимуму піка. По-друге, повна ширина на половині висоти збільшується. По-третє, з'являється асиметричний хвіст зі сторони менших хвильових чисел. Саме ці три параметри виділяються зі спектра. Перший та основний — зсув максимуму піка відносно максимуму монокристалічного кремнію $\Delta\omega$, який становить $520,5 \text{ см}^{-1}$. Другий - повна ширина на половині висоти (FWHM). Третій – параметр асиметрії.

У даній роботі було використано два підходи щодо оцінки розміру нанокристалітів.

Перший підхід [1] полягає в тому, щоб визначити лише зсув максимуму $\Delta\omega$ та за формулою розрахувати розмір нанокристалітів (D).

Дана модель виникла на противагу тому факту, що в реальності КРС на оптичних фонах описується інтегралом по всій зоні Бріллюена. Аби не обчислювати інтеграл вручну, була виведена апроксимаційна формула з доволі простою залежністю $D(\Delta\omega)$. Спочатку крива КРС-спектру апроксимується лоренціаном. Звідси визначається координата центра піка, а отже, і $\Delta\omega$. Знаючи лише зсув максимуму можна розрахувати розмір нанокристалітів:

$$D = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}} \quad (2.2)$$

Де $B = 2,21 \text{ нм}^2 \text{ см}^{-1}$ – підгоночний параметр, який найкраще узгоджується зі спрощеною моделлю.

Щоб вважати формулу коректною, варто спиратися на декілька припущень. Перш за все передбачається, що всі нанокристаліти мають сферичну форму. Також припускається, що хвильова функція фононів обмежена всередині нанокристаліта, а її інтенсивність спадає до країв за

законом Гаусса. Окрім цього, припускається ізотропність дисперсії фононів, тобто дисперсійна крива однакова у всіх напрямках кристалічної решітки. Також вважається, що розміри всіх нанокристалітів однакові. Насамкінець, дана модель не враховує механічних напружень.

Як видно, даний підхід є сильно спрощеним. Використовувати його можна за умови, що домінуючий вплив на величину $\Delta\omega$ має саме квантове обмеження фононів. Використання цього методу призводить до занижених значень розмірів нанокристалітів. Тим не менше, внаслідок залежності лише від зміщення максимуму $\Delta\omega$, який є часто найголовнішим параметром при визначенні розмірів зерен, метод є надзвичайно простим, при тому, що він дає стабільні результати. Зважаючи на це, у даній роботі розраховані результати за цим підходом будуть використовуватися як референс.

Другий та основний метод, за яким будуть розраховані розміри нанокристалітів в даній роботі, застосовує комплексну модель, яка не тільки враховує розсіювання оптичних фононів по всій зоні Бріллюена, а й те, що розмір нанокристалітів не є сталим та підкоряється гаусовому розподілу [26, 20].

В моделі застосовується феноменологічна модель конфайнменту фононів. Так, у нанокристалітах починають проявлятися ефекти квантового обмеження. Через це у комбінаційному розсіянні світла починають брати участь фонони з ненульовим хвильовим вектором. Це є моделлю Кемпбелла-Фоше. Інтенсивність розсіяного комбінаційного світла описується інтегралом:

$$I(\omega, L) \sim \int \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4}\right) \frac{|C(q, L)|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.3)$$

Де $\omega(q) = 520,5(1 - 0,2q^2)$, ω – зсув частоти, q – хвильовий вектор, L – розмір нанокристалітів, Γ – природна напівширина піку об'ємного монокристалічного кремнію.

Для більш реалістичного опису спектра було враховано те, що розмір нанокристалітів не є однаковим. Було зроблено припущення, що він підкоряється гаусовому розподілу. Тому додатково було введено множник $|C(q, L)|$, який є коефіцієнтом Фур'є вагової функції фонона. Тобто внесок кожного фонона в КРС визначається ваговим коефіцієнтом Гаусса: $|C(0, L)|^2 \sim \exp(-q^2 L^2 / 2\alpha)$, де $\alpha = 2$ є константою локалізації. Тоді повна інтенсивність комбінаційного розсіювання розглядається як суперпозиція сигналів від усіх нанокристалітів, розмір яких описується нормальним розподілом.

Після підстановки в початковий інтеграл функції розподілу Гаусса, отримується інтеграл за всіма розмірами нанокристалітів [26]. Після математичних обрахунків отримується вираз, що містить функцію помилок. Проте нею можна знехтувати, якщо вважати, що розподіл не є дуже широким. Тобто виконується умова $L_0 > 3\sigma$, де L_0 – середній розмір нанокристалітів.

В результаті отримується кінцевий вираз для обрахунку інтенсивності КРС з урахуванням розподілу розмірів нанокристалітів. Ця формула є основною у даній роботі для визначення параметрів наноструктури поруватого кремнію:

$$I(\omega, L_0, \sigma) \sim \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L_0^2 f^2(q)}{2\alpha}\right) \frac{f(q) q^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.4)$$

Де $f(q) = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha}}}$ – фактор корекції, σ – середньоквадратичне відхилення розміру нанокристалітів.

Таким чином, для повного розрахунку спектру КРС необхідні два параметри: L_0 та σ .

У даній роботі, для визначення параметрів наноструктури буде проводитися фітінг КРС-спектрів за допомогою функції:

$$I(\omega, L_0, \sigma) = I_0 + A * \text{Int} \quad (2.5)$$

Де I_0 – базова лінія, A – амплітуда.

Обрахунок у програмі дозволить безпосередньо отримати середній розмір нанокристалітів – один із основних параметрів дослідження у цій роботі. Параметр Γ буде попередньо визначений з КРС-спектра монокристалічного об'ємного кремнію (еталонного зразка).

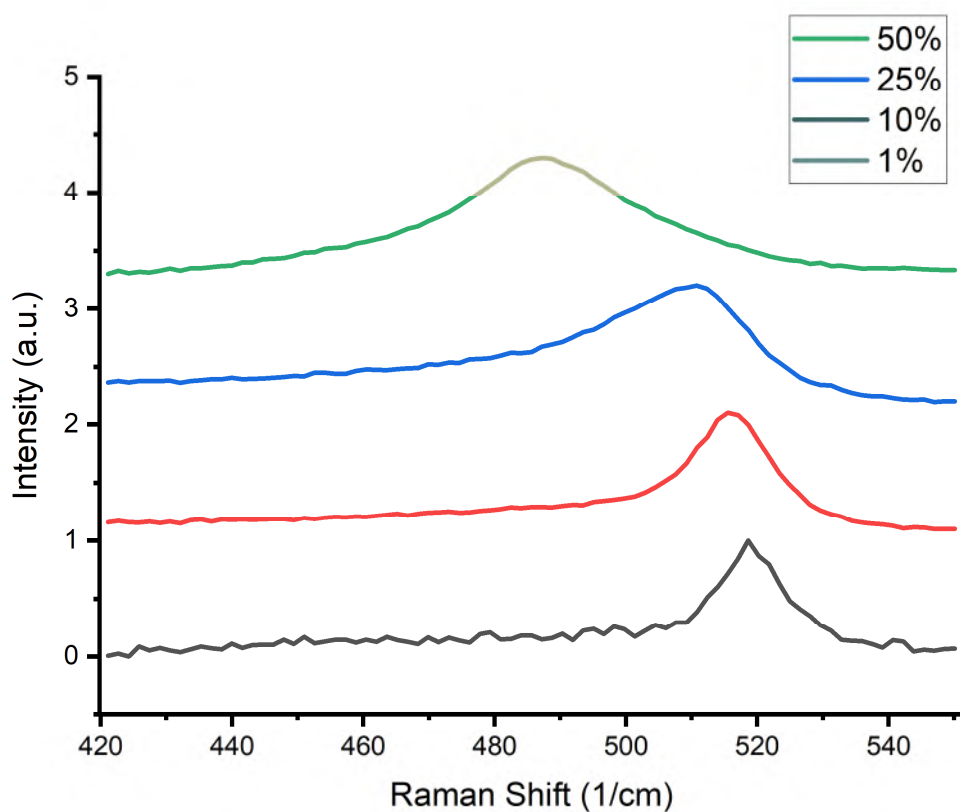
2.5 Вимірювання спектрів FTIR

На спектрофотометрі Shimadzu IRTracer-100 в діапазоні 400 - 4000 cm^{-1} проводилися виміри спектрів методом порушеного повного внутрішнього відбивання (ATR-diamond technique). Запис спектрів здійснювався при кімнатній температурі.

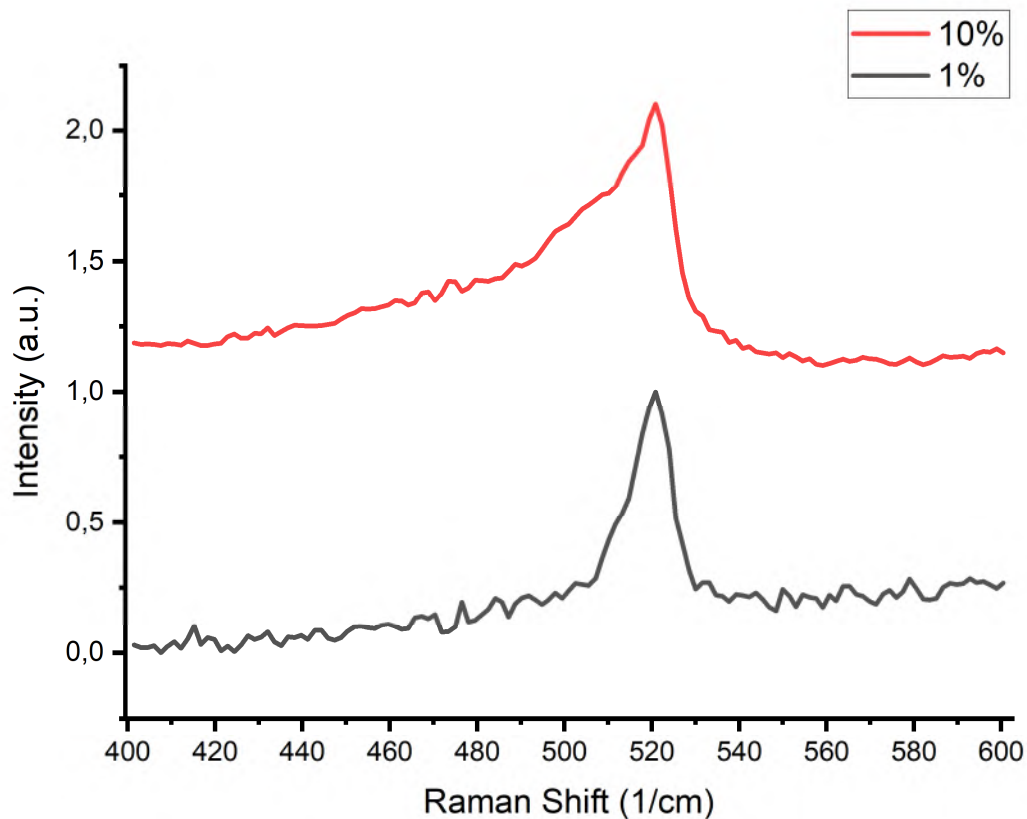
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основним методом дослідження морфології поруватого кремнію в даній роботі була спектроскопія КРС. Тому на першому етапі підберемо оптимальні параметри для вимірів спектрів і проаналізуємо вплив потужності лазерного опромінення на форму спектра.

На рис. 3.1 наведено порівняння КРС-спектрів для двох зразків за різних потужностей лазера.



(a)



(б)

Рис. 3.1. КРС-спектри для потужностей лазера від 1% до 50% для зразка А-ІІІ (а) та В-І (б).

Як можна помітити, спектр КРС змінюється залежно від потужності збуджуючого лазерного випромінювання. Даний ефект пояснюється тим, що при деякій температурі проста кубічна решітка кремнію починає перебудовуватися в гексагональну. При подальшому збільшенні температури утворюється аморфна фаза. Відомо, що кубічна фаза монокристалічного кремнію дає вузький пік, який апроксимується Лоренціаном на $520,5 \text{ см}^{-1}$. Гексагональна фаза, в свою чергу, проявляється як більш широкий пік на $500 - 505 \text{ см}^{-1}$. Аморфну фазу легко визначити за дуже широким піком з центром на 480 см^{-1} [15, 16]. Для початкового КРС-спектра можна зробити деконволюцію, розклавши його на 3 лоренціани. Деконволюція на прикладі зразка В-ІІ, який був опромінений 10% потужності лазера, зображена на рис. 3.2.

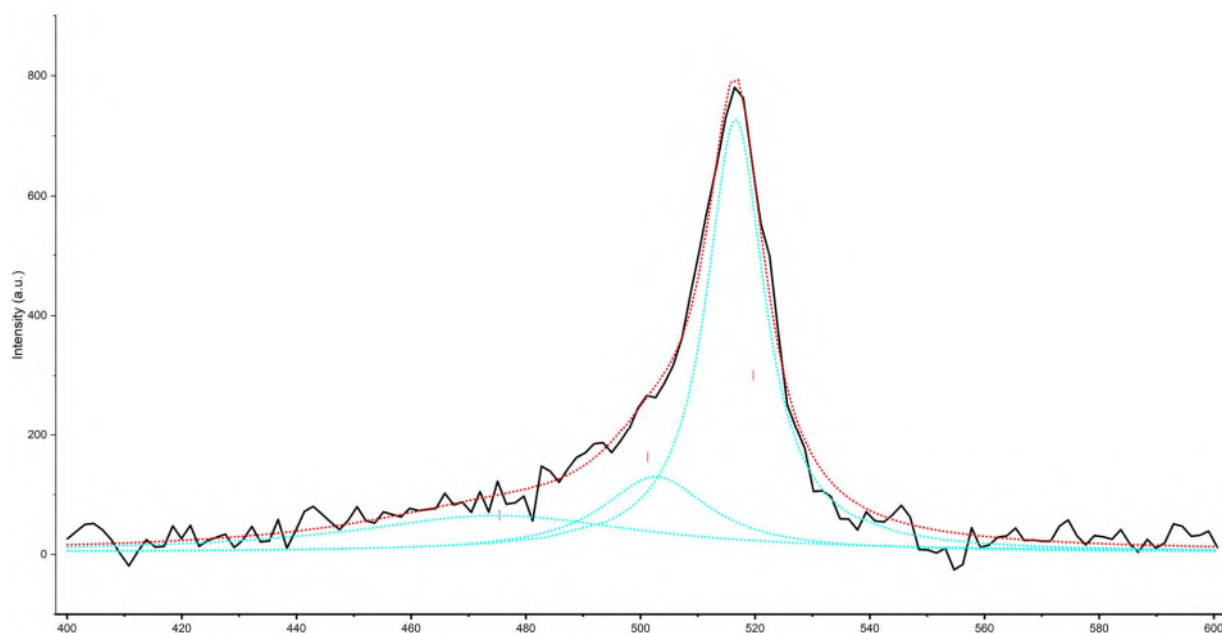


Рис. 3.2 Деконволюція спектру КРС для зразка з різними фазами кремнію

Відносні інтенсивності кожного з піків дають інформацію про відносні частки кожної з фаз. Варто зауважити, що на зміщення центру піку впливає і розмір нанокристалітів, проте цей ефект є малим у порівнянні з вкладом від структурних перебудов.

Проаналізувавши графіки, легко побачити, що збільшення інтенсивності лазерного опромінення призводить до утворення нових фаз. Більше того, при надвисоких потужностях кубічна фаза повністю зникає, а аморфна стає домінуючою. Іншим важливим фактором, який впливає на раманівські криві, є теплопровідність зразків. Так, видно, що спектр високопоруватого зразка В-І при потужності лазера 10% сильно відрізняється від спектру на 1%. Цього не можна сказати про низькопоруватий зразок А-ІІІ, де майже не спостерігається різниці між кривими для 1% та 10% потужності. Низькопоруватий зразок, маючи вищу теплопровідність, не дає зростати температурі настільки, щоб почала утворюватися гексагональна фаза кремнію.

Також варто помітити, що для зразка А-ІІІ крива на 10% потужності є більш вдалою, ніж для 1%. Це свідчить про те, що потужності 1% не вистачає для коректного відображення спектру для цього зразка або принаймні для

вибраної точки виміру спектру. Це означає, що іноді можна вибрати 10% потужності лазера для збору даних.

Тим не менш, більшість отриманих даних показала, що значна зміна структури матеріалу при збільшенні потужності опромінення особливо чітко проявляється для високопоруватих зразків з малими розмірами кремнієвих кристалітів, що складають кремнієвий каркас. Це пов'язано з низькою теплопровідністю даних матеріалів.

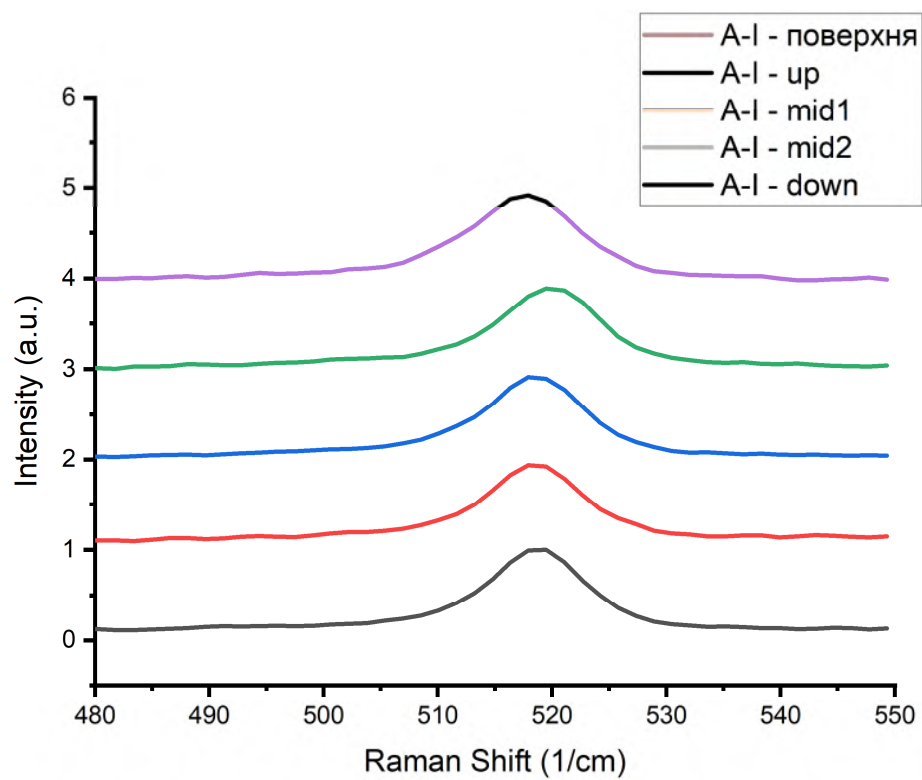
На основі даних результатів було визначено, що виміри для оцінки розміру нанокристалітів, треба проводити на мінімальній потужності лазера.

3.1 Вплив режимів анодування на морфологію зразків

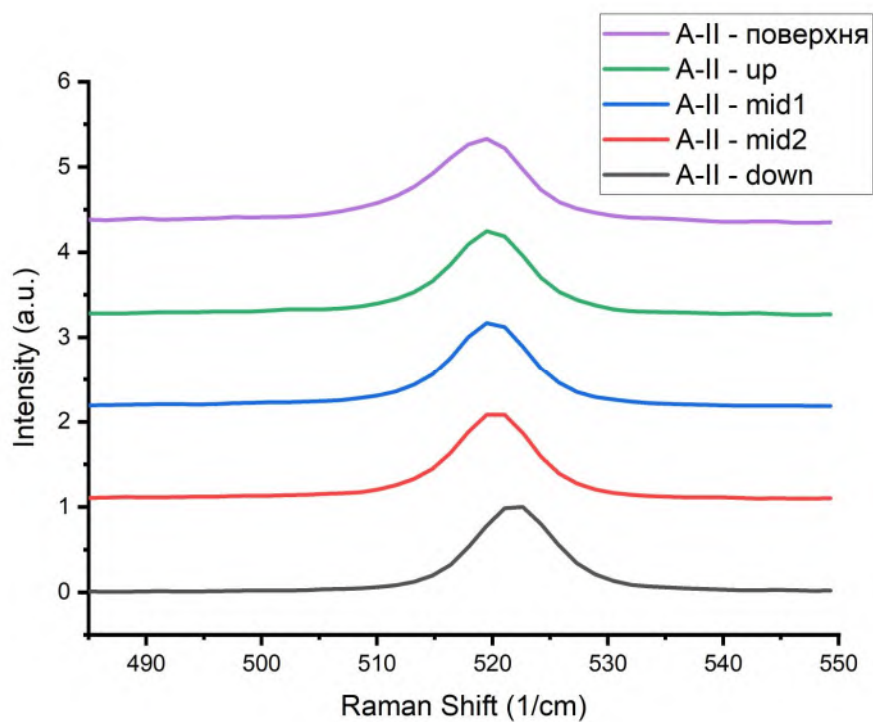
Відомо, що збільшення густини струму при інших незмінних параметрах процесу електрохімічного травлення в більшості випадків призводить до збільшення поруватості [3]. Це спостерігається і в нашій роботі. При збільшенні густини струму при травленні кремнієвих пластин p+ типу від 30 до 250 мА/см² поруватість зросла від 41 до 75%. Змінюються і розміри пор та кремнієвих фрагментів, і поступово модифікується морфологія. Оскільки для сучасних потреб можуть використовуватися зразки значної товщини, також важливим є дослідження поруватих шарів за глибиною. Особливе значення має неоднорідність таких шарів для мультишарових структур. Саме тому в цій роботі досліджувалась морфологія поруватих шарів по глибині в залежності від поруватості.

В даній роботі порівнювалися розподіл за глибиною розміру нанокристалітів для низької (48%) та високої (64%) поруватостей за допомогою спектроскопії КРС.

Нижче (рис. 3.3) наведено КРС-спектри для зразків А-I та А-II. Спектри знімалися як з бокових зрізів, так і з поверхні поруватого кремнію. Можна помітити, що спектри поверхні дещо відрізняються від спектрів з бокового зрізу.



(a)



(б)

Рис. 3.3. Спектри КРС поверхні та зрізу зразка А-I (а), зразка А-II (б).

На основі спектрів КРС було розраховано розміри нанокристалітів двома методами (див. розділ 2.4). Результати наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Розміри нанокристалітів на поверхні та боковому зрізі, розраховані двома різними методами.

Зразок	Середній розмір нанокристалітів, нм	
	Основний метод	Спрощений метод
A-I - поверхня	8,8	5,4
A-I - up	11,1	6,6
A-I - mid1	7,1	5,1
A-I - mid2	7,3	5,1
A-I - down	7,3	5,3
A-II - поверхня	13,8	7,4
A-II - up	11,7	8,2
A-II - mid1	12,1	8,5
A-II - mid2	14,8	9,8
A-II - down	34,8	-

Дані для роботи беруться з обрахунків за основним методом [26]. Незважаючи на те, що спрощений метод [1] дає занижені значення, його добре використовувати для контролю результату. Видно, що відношення між двома методами майже залишаються сталими, що свідчить про коректність обрахунків. Варто також звернути увагу, що для деяких значень неможливо обрахувати розмір нанокристалітів коректно за спрощеною формулою.

З поверхонь зразків було знято спектри КРС. Схема зйомки КРС з бічної поверхні на реальному зразку наведена нижче (рис. 3.4). Як зазначалося (див. розділ 2.4), для максимального збору інформації щодо еволюції наноструктури по глибині зразка зйомка спектрів проводилася у чотирьох точках. Дані точки знаходилися на однаковій відстані одна від одної. Зеленим зображено точку подання лазерного променя (довжина хвилі 532 нм). Всі

виміри проводилися два рази, кожен в новому місці для більшої надійності результату. В той же момент при вимірах ми переконалися, що поверхня зразка у вибраній точці не забруднена різноманітними домішками.

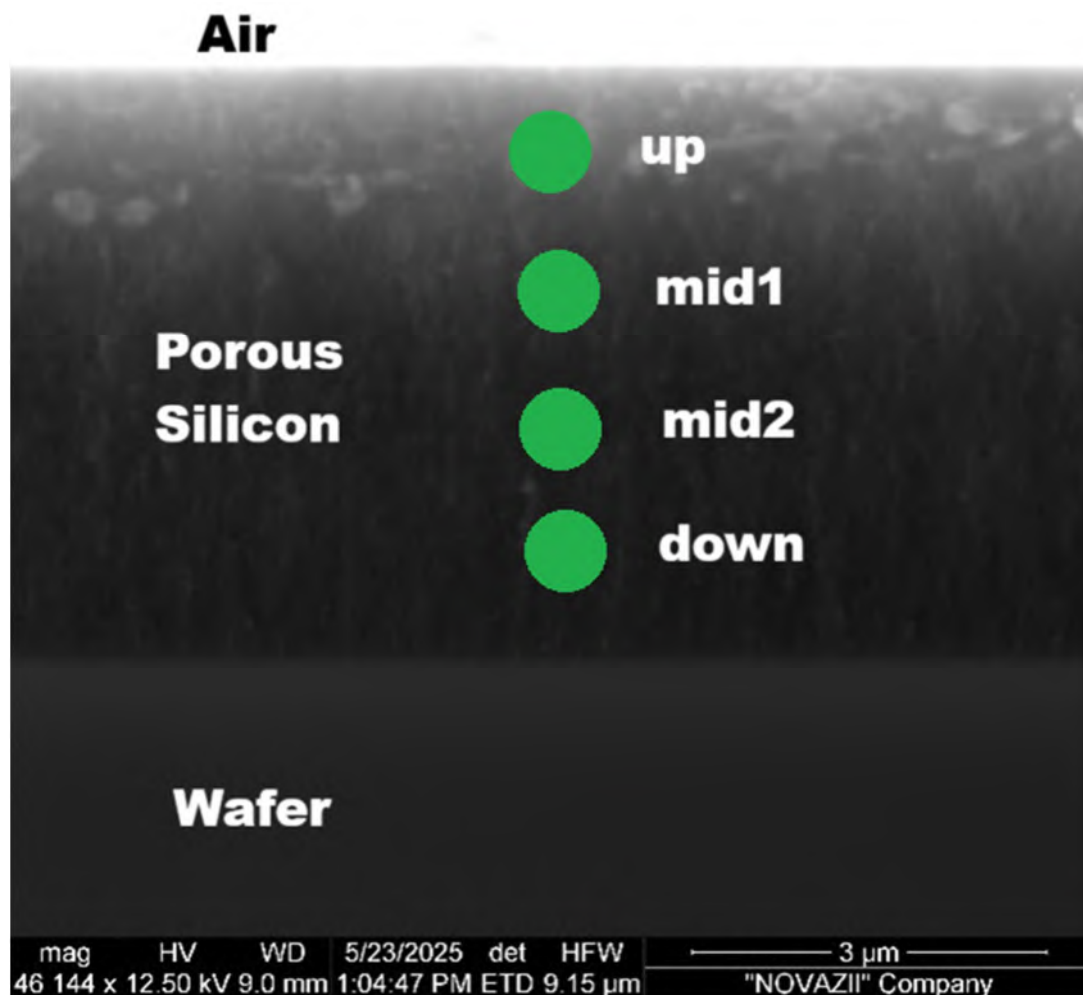


Рис. 3.4. Схема зйомки КРС на бічній поверхні на прикладі зразка А-ІІ.

Після проведення дослідження, було встановлено, що для високих поруватостей розмір нанокристалітів є меншим. Цікаві результати виявилися при аналізі розподілу за глибиною. Виявилось, що для зразка з високою поруватістю розмір нанокристалітів був максимальним на поверхні та зменшувався до сталого значення. Для зразка з низькою поруватістю розмір нанокристалітів поступово зростав зі збільшенням глибини. Останній факт можна пояснити тим, що при електрохімічному анодуванні у низькопоруватому зразку іони плавикової кислоти не можуть ефективно

досягати глибоких шарів через обмеженість простору. Більш цікавою є ситуація з високопоруватими шарами. Внаслідок появи достатньої кількості простору зразок зазнав рівномірного травлення по глибині аж до самої підкладки. Більші розміри нанокристалітів у приповерхневому шарі можна пояснити тим, що приповерхневий шар формується першим і внаслідок збіднення стінок носіями зарядів з якогось моменту ці стінки перестають зменшуватися. Натомість, починаючи з деякої глибини, струм стабілізується. Глибинні шари рівномірно та тривалий час піддаються інтенсивному електрохімічному травленню, що робить стінки поруватого кремнію меншими, як наслідок, зменшуються і розміри нанокристалітів.

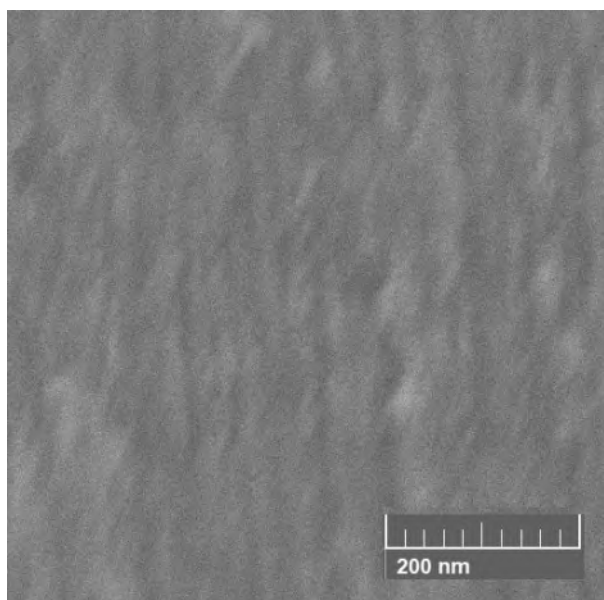
Розміри нанокристалітів, визначені зі спектру поверхні, відрізнялися від розмірів у приповерхневому шарі. У низькопоруватому зразку визначені зі спектру поверхні розміри нанокристалітів були дещо більшими, ніж у ближчій до повітря половині шару. Натомість у високопоруватому шарі визначені зі спектру поверхні розміри нанокристалітів були значно меншими, ніж у приповерхневому шарі в об'ємі зразка та наближалися до розмірів нанокристалітів більш глибоких шарів. Це можна пояснити двома причинами: глибиною проникнення світла в зразок (за умови проникнення світла на глибину більше товщини приповерхневого шару « u_p ») або особливостями структури поверхневого шару. Друге може пояснюватися специфікою ініціації травлення, де у початковий момент ріст пор починається у ділянках з вищою напруженістю електричного поля. Видно, що існує залежність від густини струму. Також варто зауважити, що центр піку КРС має помітний червоний зсув, проте розміри нанокристалітів відрізняються менше ніж очікувалося. Це пояснюється тим, що на поверхні спостерігається більший розкид σ за діаметром нанокристалітів, що призвело до розширення піка та асиметрії. Так, для бокового зрізу типові значення σ знаходилися в районі 2 нм, проте на поверхні σ дорівнювала 5 нм, що говорить про специфіку травлення у перший момент подачі струму.

Порівнюючи два зразки, можна дійти висновку, що попри велику зміну густини струму, розміри нанокристалітів зазнавали відносно невеликих змін. Особливо це проявилось на поверхні та приповерхневих шарах. Тому, аналізуючи попередній результат, доходимо висновку, що суттєво змінити морфологію поруватого кремнію та поруватість, змінюючи тільки густину струму, є неможливим. Однак іноді необхідно досягти певних розмірів пор або високої поруватості для ефективного використання матеріалу, наприклад, в медицині в системах для зберігання та доставки ліків. Тоді керування морфологією можна здійснити або використанням різних підкладок або зміною складу електроліту. Перший спосіб є незручним для виготовлення мультишарових структур, доцільність виготовлення яких полягає в травленні однієї пластини. Другий може бути достатньо зручним, коли шарів небагато. Отже, наступним етапом роботи було досягти високої поруватості та тонких кремнієвих стінок шляхом додавання окислювача в електроліт.

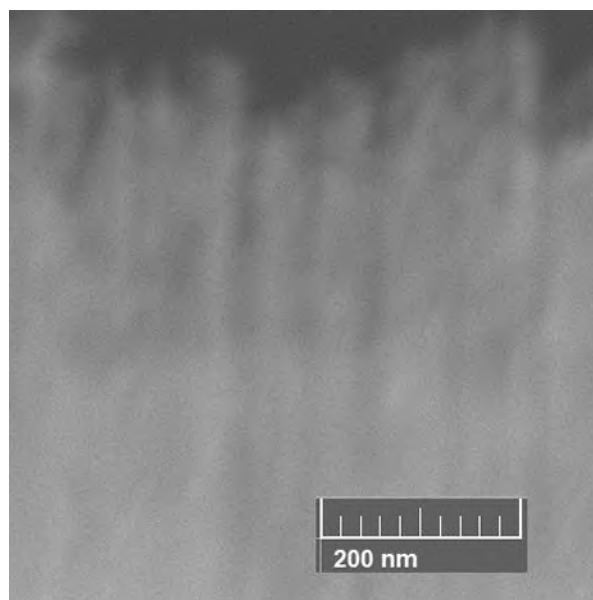
Для виконання такого типу дослідів ми використовували так званий стандартний електроліт, за допомогою якого синтезували зразки типу А, та електроліт з додаванням перекису водню, в якому виготовляли зразки типу В (див. Розділ 2.1). Зразки виготовлялися на пластинах n^+ типу. В стандартному електроліті збільшення густини струму від 30 до 250 mA/cm^2 збільшувало поруватість мезопоруватих зразків ПК від 47 до 54%, що є достатньо слабким порівняно з мезопоруватими зразками на пластинах p^+ типу. Однак зміна електроліта призвела до суттєвого збільшення поруватості та збільшення діаметра пор.

Для точного порівняння ефекту додавання окислювача в електроліт був додатково синтезований зразок (А-III) у стандартному розчині на підкладці n^+ . Тобто всі параметри травлення збігалися за винятком гідрогену пероксиду у розчині.

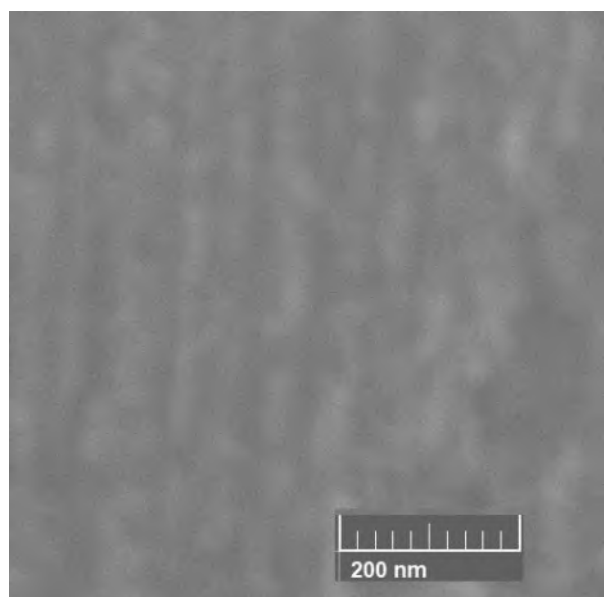
На рис. 3.5 наведені СЕМ-зображення бокових зрізів зразка А-III, В-I та В-II.



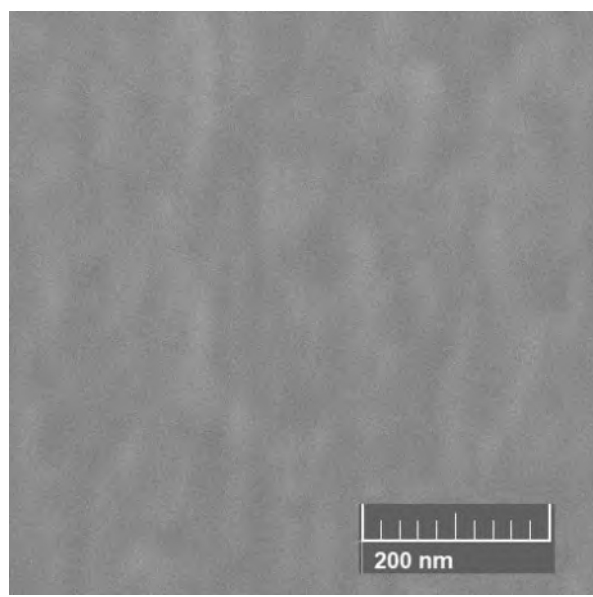
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3.5. СЕМ-зображення бічної поверхні зразка А–ІІІ на середній глибині (а), зразка В-І поблизу поверхні (б), зразків В-І (в) та В-ІІ (г) біля підкладки.

Аналізуючи СЕМ-зображення одразу помічаємо, що розмір пор у зразку А–ІІІ є меншим ніж у зразків серії В. Порівнюючи зразки В-І та В-ІІ можна дійти висновку, що вони майже не відрізняються за розміром пор. Зображення бокового зрізу біля поверхні зразка В-І показує, що приповерхневий шар має

високу неоднорідність як розміру пор так і структури в цілому. Додатково видно, що сам розділ поруватий кремній – повітря не є ідеально рівним.

Розмір кремнієвих фрагментів був визначений методом КРС. Було знято спектри з поверхні зразків серії А та В, які були вирощені на підкладці p+ (рис. 3.6).

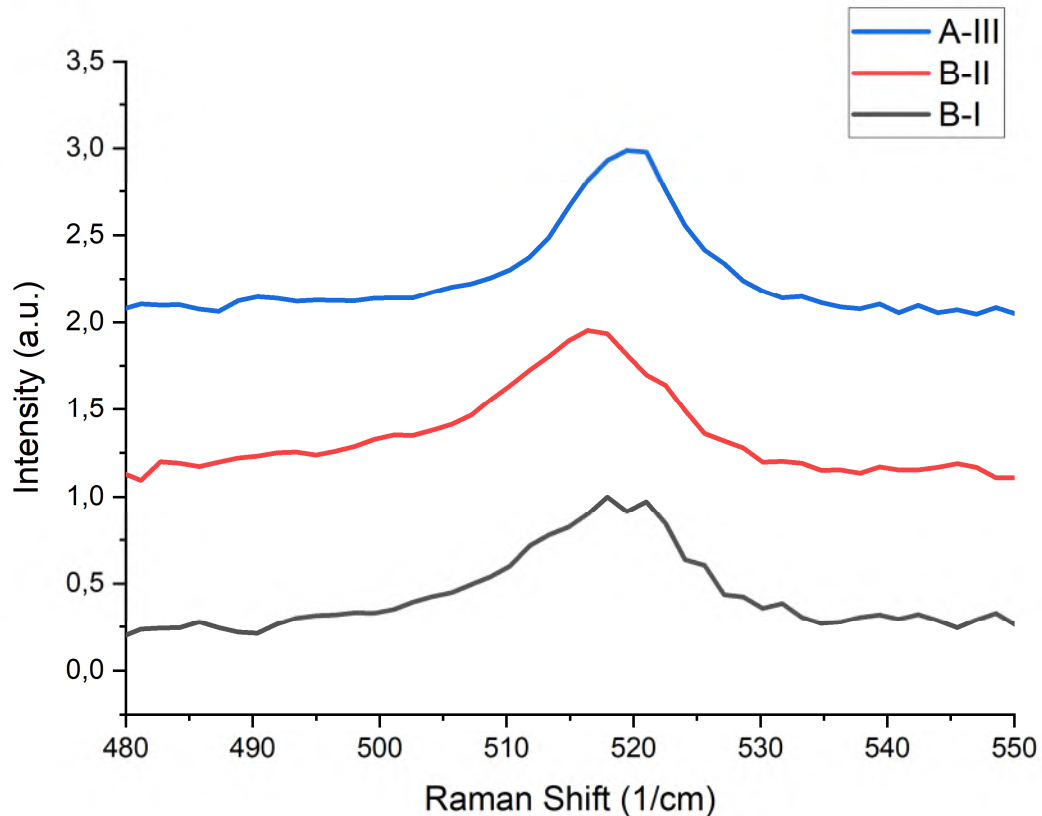


Рис. 3.6. Спектр КРС зразків серій А та В на пластинах p+ типу.

На основі даних спектрів було розраховано розміри нанокристалітів (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2. Розміри нанокристалітів зразків серій А та В на пластинах n+ типу..

Зразок	Середній розмір нанокристалітів, нм	
	Основний метод	Спрощений метод
В-I	8,6	5,8
В-II	6,5	4,5
А-III	15,5	7,4

Зразок А-III мав найбільший розмір нанокристалітів. Незважаючи на інший тип підкладки, морфологія та наноструктура зразка нагадує інші зразки серії А. Сильно контрастують з цим зразки серії В. Бачимо, що внаслідок електрохімічного травлення з додаванням окислювача вдалося суттєво збільшити як поруватість, так і розмір пор. Результатом цього стало кардинальне зменшення розмірів нанокристалітів. Зразок В-II мав дещо менший діаметр кремнієвих фрагментів в порівнянні з В-I. І хоча зразок В-II і синтезувався при нижчій густині струму в порівнянні з В-I, час травлення був в 2 рази більшим. Такі результати можуть свідчити про відмінності в механізмах травлення в стандартному електроліті та електроліті з окислювачем. В стандартному електроліті реакція відбувається тільки на межі поруватого кремнію та підкладки; в електроліті з окислювачем реакція відбувається і на стінках пор (відбувається дотравлювання весь час електрохімічної обробки). Таким чином, пори в другому випадку суттєво розширюються, однак це може супроводжуватися певною неоднорідністю шару по глибині. Таку неоднорідність ми можемо бачити на рис. 3.5 (б, в). Підсумовуючи, можна констатувати, що додавання перекису водню в електроліт є ефективним методом контролю морфології поруватого кремнію.

Інформація про наявність різних груп атомів на поверхні зразків серій А та В була отримана з аналізу спектрів поглинання в ІЧ-діапазоні. Спектри поглинання в ІЧ-діапазоні зразків серій А та В представлені на рис. 3.7. Дані

зразки (А-III та В-II) мали однаковий тип підкладки та травилися за однакових умов, за винятком додавання перекису водню до електроліту для останнього.

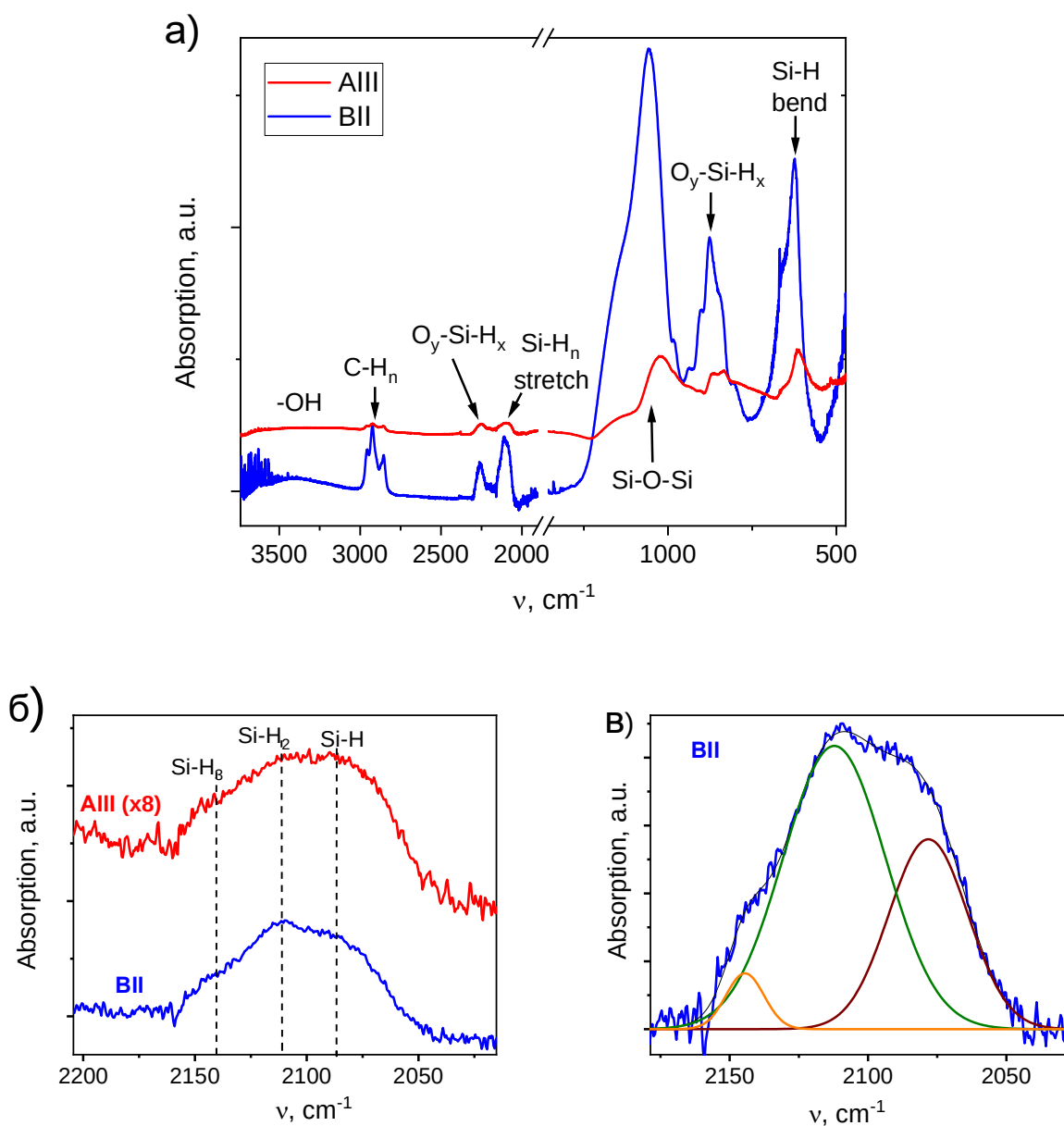


Рис. 3.7. Спектри інфрачервоного поглинання зразків А-III та В-II (а);
 смуги, обумовлені валентними коливаннями зв'язків Si-H_x (б);
 деконволюція смуги (в).

В спектрах зразків А-III та В-II спостерігалися смуги поглинання, що обумовлені коливаннями зв'язків Si-H_x та Si-O. Найбільш інтенсивними є три групи смуг. До першої групи належить смуга, що відповідає деформаційним коливанням зв'язків Si-H_x, яка лежить в області 620 та 660 см⁻¹. До другої

групи належать смуги в діапазоні 2050–2160 cm^{-1} , які є результатом валентних коливань зв'язків Si–H (при 2088 cm^{-1}), Si–H₂ (при 2110 cm^{-1}), Si–H₃ (при 2137 cm^{-1}). Насамкінець до третьої групи належать смуги при 870 cm^{-1} та 2250 cm^{-1} , які характеризують зв'язки Si–H в конфігурації O3–SiH [28, 29]. Для всіх зразків також спостерігалася інтенсивна широка асиметрична смуга в області 950–1250 cm^{-1} . Вона має плече, яке пов'язане з асиметричною валентною модою зв'язків Si–O–Si [28, 30]. Максимум цієї смуги спостерігається поблизу 1070 cm^{-1} для стехіометричного оксиду кремнію (SiO₂). Необхідно звернути увагу на те, що інтенсивність всіх смуг в спектрі зразка В-II є помітно вищою, ніж для зразка А-III. Вірогідно, це є результатом більшої площі внутрішньої поверхні зразка В-II. Також це можна пояснити меншим ефективним показником заломлення у цьому зразку. Відомо, що значення ефективної діелектричної проникності визначається поруватістю зразка і зменшується при зростанні поруватості [31].

Було досліджено співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг, що відповідають валентним коливанням зв'язків Si–H₂ та Si–H. Співвідношення I₂₁₁₀/I₂₀₉₀ є більшим для зразка В-II в порівнянні зі зразком А-III. Наявність додаткових поверхневих атомів Si з двома вільними зв'язками пояснюється збільшенням шорсткості поверхні нанокристалітів кремнію на атомарному рівні. Це проявляється лише у високопоруватих зразках [31].

Для високопоруватого зразка В-II спостерігається незначний зсув всіх смуг в бік більших частот (на кілька cm^{-1}) у порівнянні з низькопоруватим А-III. Даний факт пояснюється залежністю частот коливань від значення ефективної діелектричної проникності [31]. Проте положення смуг, що відповідають асиметричній валентній моді зв'язків Si–O–Si, відрізнялися суттєво. Так, положення смуги для зразка А-III становило 1022 cm^{-1} , натомість для зразка В-II — 1056 cm^{-1} . Це є свідченням різної структури та хімічного складу оксиду [28, 30]. Зміщення в бік менших хвильових чисел говорить про нестехіометричний склад оксиду кремнію (SiO_x, $x < 2$). Також можлива

присутність водню та фтору в оксиді для зразка А–ІІІ. На противагу цьому, склад оксиду на поверхні зразка В-ІІ близький до стехіометричного SiO_2 .

Для поруватого кремнію альтернативним способом, а саме з використанням спектру фололюмінесценції, було оцінено середній розмір нанокристалітів, з яких складається каркас поруватого кремнію. Це можливо зробити тільки для зразків, що випромінюють.

Найбільш ймовірним джерелом фотолумінесценції ПК на сьогодні вважається прояв ефектів квантово-розмірного обмеження в кристалітах кремнію. Середній розмір dPL нанокристалітів Si в ПК, що випромінюють, можна оцінити з положення максимумів спектрів фотолумінесценції за формулою [32]:

$$E_{PL} = E_g + \frac{3,73}{d_{PL}^{1,39}}, \quad (3.1)$$

де E_{PL} та E_g (E_g в Si = 1,12 eV) - енергія максимуму піку фотолумінесценції та ширина забороненої зони монокристалічного кремнію, відповідно.

Фотолумінесценція була зареєстрована тільки для зразків серії В (В-І та В-ІІ), що можна бачити на рис. 3.8. Положення максимуму спектру зразка В-ІІ було 767 нм (1,61 eV), а розрахований середній розмір фрагментів наноструктури – 4,3 нм. Спектр фотолумінесценції зразка В-І мав таку саме форму (не наведено), максимум фіксувався поблизу 776 нм (1,60 eV), а розрахований середній розмір фрагментів наноструктури – 4,4 нм. Слід підкреслити, що даний розмір кристаліту є таким, що дає найбільший внесок у випромінювання фотолумінесценції, а не є найбільш ймовірним. Тобто середні розміри, що дають оцінки зі спектрів КРС та фотолумінесценції, можуть відрізнятися. Однак наявність інтенсивної фотолумінесценції підтверджує менший розмір наноструктур для зразків серії В.

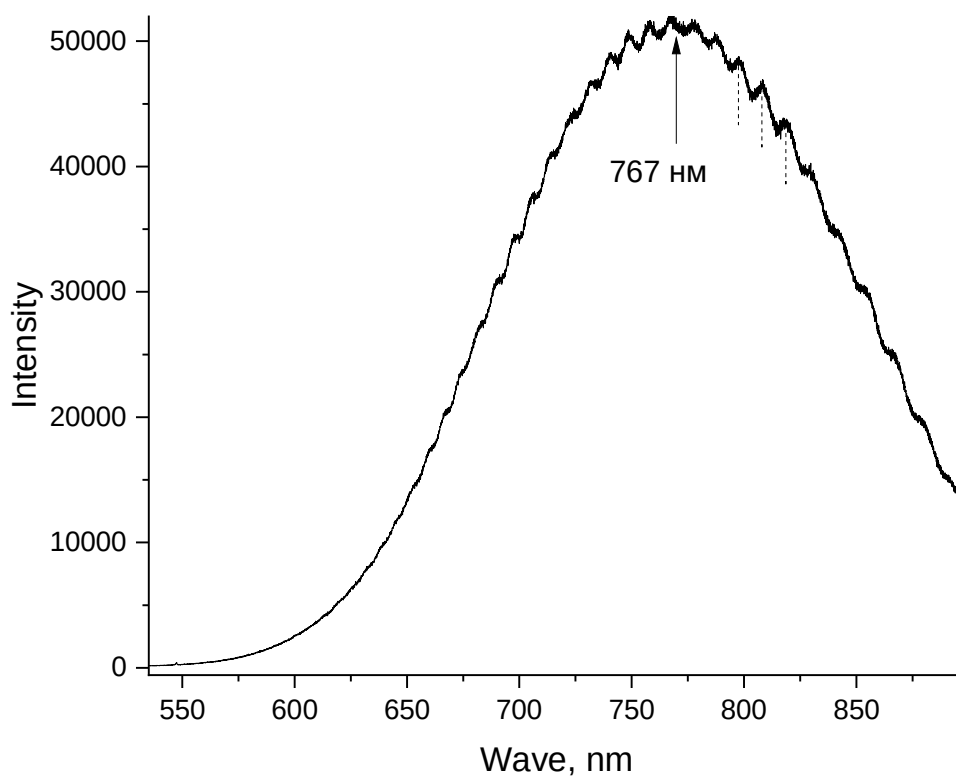


Рис. 3.8. Спектр фотолюмінесценції зразка В ІІ. Збудження люмінесценції лазером з довжиною хвилі 532 нм.

Виходячи з наших результатів зміна складу електроліту є ефективним способом керування морфологією зразків, що також впливає на хімічний склад поверхні поруватого кремнію.

3.2 Зміна морфології поруватого кремнію в результаті обробок після електрохімічного травлення

Морфологію поруватого кремнію можна змінити в результаті взаємодії його поверхні з розбавленою плавиковою кислотою (10 %-вий водний розчин) після процесу анодування. Але це є повільним процесом, що триває кілька годин. І для того, щоб його прискорити, можна застосувати спочатку високотемпературне окислення поруватого кремнію при його відпалі в повітрі,

а потім стравити окисел протягом кількох хвилин. При цьому частина кремнію, що була окислена, розчиняється, а розмір пор та поруватість збільшуються. Крім того, змінюється поверхневий шар, який ми спостерігали при вивченні морфології за глибиною. Він сильніше окислюється і піддається найбільшій модифікації.

Як виявилось, при певних умовах відпалу пори не просто розширюються, а кремнієвий каркас стає тоншим, але відбуваються й додаткові зміни. Такі зміни і будуть досліджені в цьому розділі. Зображення СЕМ-поверхні зразків, для яких були помітні зміни в результаті обробок, зображені на рис. 3.9.

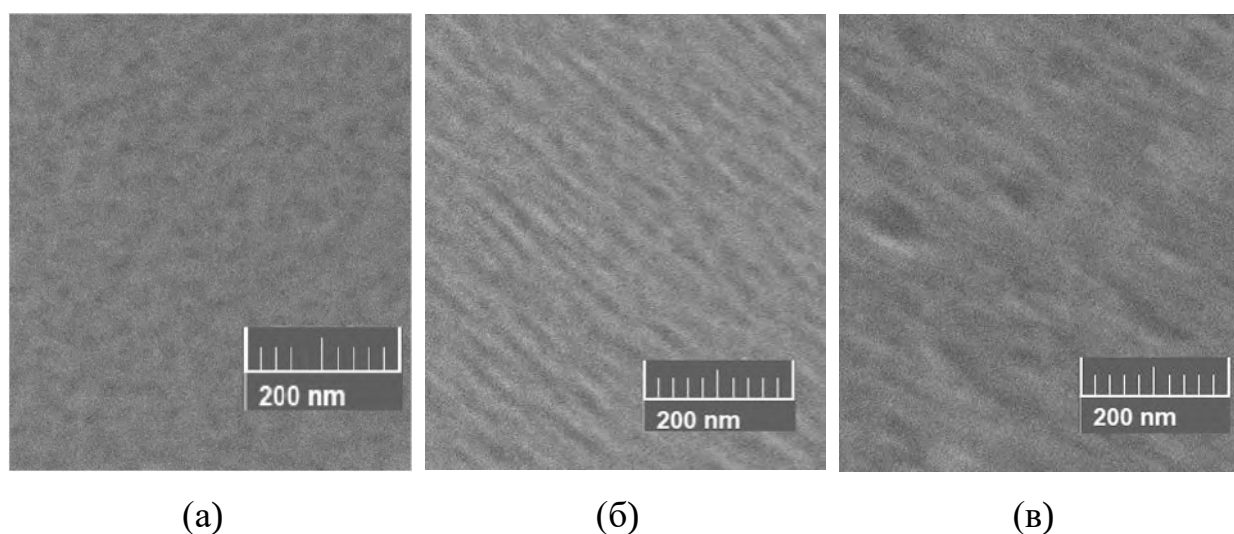


Рис. 3.9. СЕМ-зображення поверхні зразків AS0 (а), AS2 (б), AS3 (в).

При аналізі зображень одразу можна помітити кардинальну зміну морфології. Так, у необробленому зразку AS0 спостерігаються пори з малим діаметром. Варто зауважити, що вони мають сферичну форму. У зразку AS2, який відпалювався два рази за температури 300 °C та 700 °C, спостерігається певне збільшення розміру пор, причому вони стають асиметричними. Видно, що існує певний переважаючий напрямок росту пор. У напрямку, перпендикулярному до попереднього, збільшення розміру пор не спостерігається. Зразок AS3 зазнав найсуттєвішої зміни морфології. Даний зразок найдовше відпалювався при температурі 700 °C. Видно, що з'явилися гігантські пори з розміром порядку 100 нм. Також збільшився розмір і інших

порівняно зі зразком AS2. Переважаючий напрямок росту зберігся, проте у даному випадку він є не таким вираженим.

Найбільші зміни, пов'язані з перебудовою поверхні, були додатково досліджені, використовуючи перерізи шарів. На рис. 3.10 зображено перерізи зразка AS3 у різних місцях.

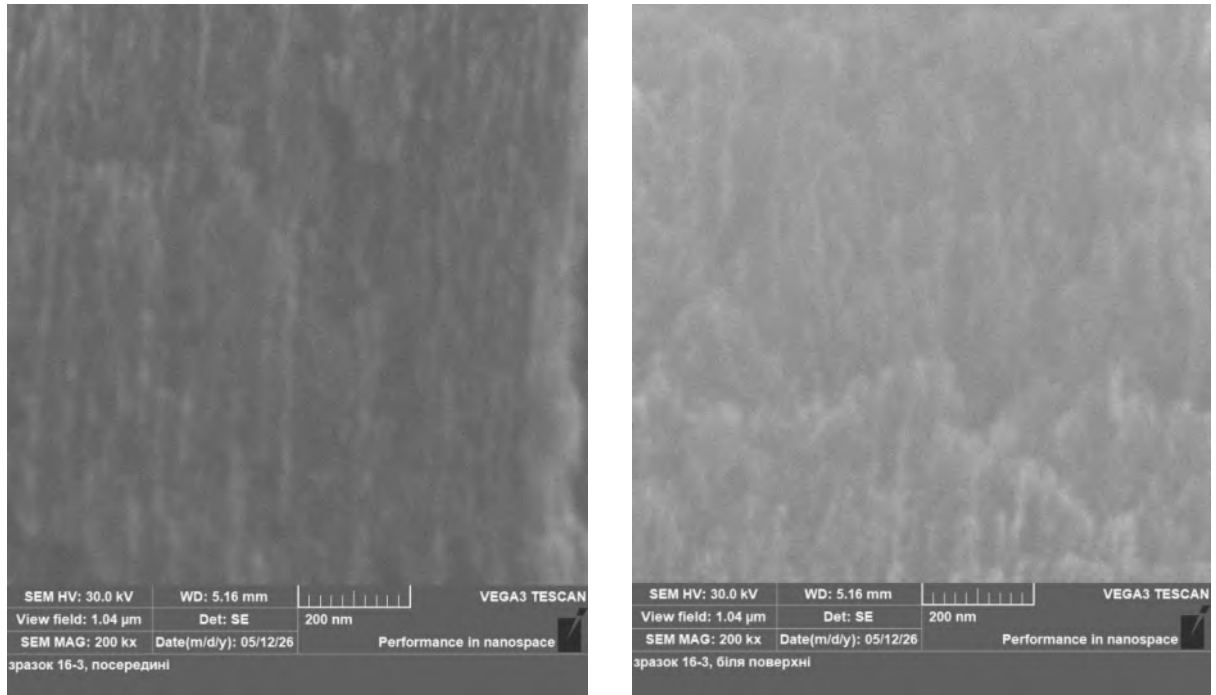


Рис.3.10. СЕМ-зображення перерізів зразка AS3.

Видно, що і по глибині поруватого шару виникли зміни морфології. Окрім збільшення розміру пор, з'явилася асиметрія та неоднорідність структури зразка в цілому.

Розмір кремнієвих фрагментів в хімічно модифікованих зразках був визначений методом КРС. На рис. 3.11 наведені КРС-спектри поверхні цих зразків.

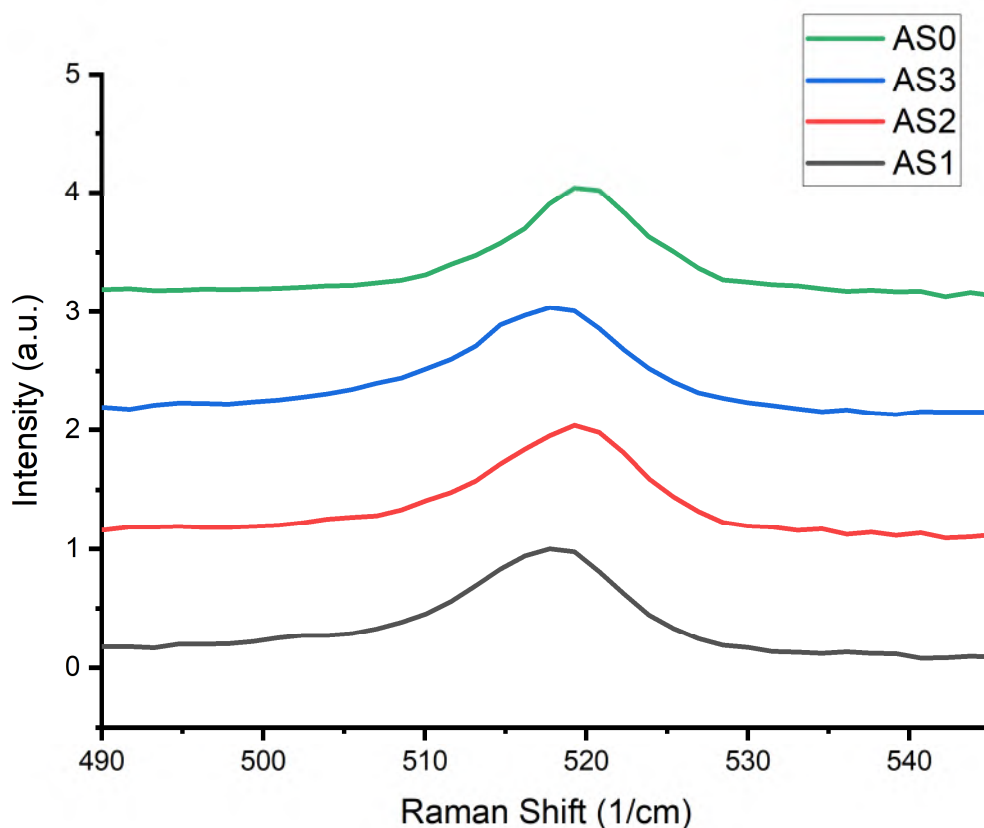


Рис. 3.11. Спектри КРС оброблених зразків

На основі КРС-спектрів були розраховані розміри нанокристалітів (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3. Розміри нанокристалітів зразків серії AS.

Зразок	Середній розмір нанокристалітів, нм	
	Основний метод	Спрощений метод
AS0	16,1	9,8
AS1	8,5	5,1
AS2	12,4	6,8
AS3	8,5	5,2

Аналізуючи отримані результати, доходимо висновку, що термічні та хімічні обробки після електрохімічного травлення суттєво змінюють морфологію та наноструктуру поруватого кремнію. Як і очікувалося, у

необробленому зразку з малим діаметром пор розміри нанокристалітів були великими. Проте вже при низькотемпературній обробці і тривалому травленні спостерігається значне зменшення діаметра нанокристалітів. Подвійна термічна обробка призвела до невеликого зменшення розмірів нанокристалітів відносно необробленого зразка. Насамкінець після тривалої високотемпературної обробки розмір кристалітів сильно зменшився.

Таку зміну розмірів нанокристалітів можна пояснити процесами високотемпературної дифузії у об'ємі кремнієвих стінок, утворення оксиду, що залежить від температури, та хімічного розчинення кремнію та оксиду кремнію у плавиковій кислоті. Так, мінімального розміру нанокристалітів у зразку AS1 було досягнуто за рахунок тривалого хімічного травлення. При таких умовах відбувається поступове потоншення стінок пор. Це супроводжується помірним зростанням поруватості. Інша ситуація спостерігається за подвійної термічної обробки при низькій та високій температурі для зразка AS2. В процесі окислення даного зразка відбувається наростання шару окислу переважно при 700 °C; нагрівання ж до 300 °C «фіксує» структуру шляхом нарощування дуже тонкого шару окислу. Окисел, що страплюється має невелику товщину і розмір нанокристалітів зменшується не так суттєво як для інших зразків. Оскільки тривалість травлення в плавиковій кислоті після відпалу становила лише 5 хвилин, безпосередньо кремнієвий каркас не встигає суттєво зменшитися в розмірах. Тим не менше, застосовані обробки призвели до утворення більших пор та росту поруватості зразка AS2. Зразок AS3 піддався найдовшому високотемпературному відпалу. Такі умови призводять до суттєвої зміни морфології та наноструктури. Спостерігалось зростання поруватості до надвисоких значень. За таких умов мають місце високотемпературна перебудова матеріалу, що супроводжується значним термічним окисненням. Наступне короткочасне хімічне травлення швидко видаляє всі дефектні та окиснені шари. В результаті залишаються лише найменші нанокристаліти, які є найбільш стійкими.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що при вивчення мікроструктури поруватого кремнію за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіяння світла необхідно враховувати вплив ефекту локального розігріву та індукованих лазером фазових перетворень в кремнії на фононний спектр, що може бути особливо відчутним для високопоруватих зразків з низькою теплопровідністю.
2. Виявлено, що морфологія поруватого кремнію, виготовленого в процесі електрохімічного травлення при стаціонарних умовах, змінюється з глибиною. Причому розмір нанокристалітів, з яких складається кремнієвий каркас, для високопоруватого кремнію ($p=64\%$) є найбільшим поблизу поверхні і за оцінками спектроскопії КРС складає близько 11 нм. В більш глибоких шарах середній розмір кристалітів зменшується до 7 нм і залишається незмінним з глибиною. Для матеріалу з меншою поруватістю ($p=48\%$) розмір нанокристалітів поблизу поверхні складає майже 12 нм та поступово збільшується з глибиною. Такі відмінності пов'язані з особливостями електрохімічного процесу при різних густинах струму, що були застосовані при синтезі досліджуваних зразків.
3. Встановлено, що використання при синтезі поруватого кремнію електроліту на основі перекису водню, плавикової кислоти та етилового спирту дозволяє кардинально збільшити поруватість до 87-90% та розмір пор до 40-50 нм. Середній розмір нанокристалітів кремнієвого каркасу такого поруватого кремнію за оцінками спектроскопії КРС складає від 6,5 до 8,6 нм. Аналіз спектрів фотолюмінесценції цих зразків показав, що в їх складі є значна кількість нанокристалітів меншого розміру порядку 4 нм. Такі особливості морфології поруватого кремнію можуть бути пов'язані з проявом процесу електрополірування при електрохімічному

травленні в електролітах з перекисом водню в порівнянні з електролітами на основі тільки плавикової кислоти та етилового спирту.

4. Показано, що ефективним способом керування морфологію поруватого кремнію може бути обробка, яка включає термічний відпал в атмосфері, що вміщує кисень, та хімічне травлення в розчині плавикової кислоти. Контрольований вибір температури та часу відпалу дозволяє здійснити як незначне збільшення діаметру пор, так і значно збільшити пори та зменшити розміри фрагментів кремнієвого скелету. В процесі обробок середній розмір кристалітів вдалося зменшити до 8,5 нм (з 16 нм для вихідного зразка) за рахунок як процесів видалення окисленої частини кремнію, так і високотемпературних змін морфології поруватого кремнієвого каркасу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Králik M., Kopani M. Analysis of porous silicon structures using FTIR and Raman spectroscopy. *Journal of Electrical Engineering*. 2023. Vol. 74, No. 3. P. 218–227.
- [2]. Kim H., Cho N. Morphological and nanostructural features of porous silicon prepared by electrochemical etching. *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7, No. 408. 10 p.
- [3]. Canham L. *Handbook of Porous Silicon*. 2nd ed. Springer International Publishing AG, 2018. 1011 p.
- [4]. Sui Z. et al. Raman analysis of light-emitting porous silicon. *Applied Physics Letters*. 1992. Vol. 60, No. 17. P. 2086–2088.
- [5]. Kopani M. et al. Effect of etching time in hydrofluoric acid on the structure and morphology of porous silicon. *Journal of Electrical Engineering*. 2023. Vol. 74, No. 3. P. 218–227.
- [6]. Herino R. et al. Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers. *Journal of The Electrochemical Society*. 1987. Vol. 134, No. 8. P. 1994–2000.
- [7]. Rodichkina S. P., Lysenko V., Isaiev M. et al. Photo-induced cubic-to-hexagonal polytype transition in silicon nanowires. *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21. P. 5534–5543.
- [8]. Miu M., Kusko M. et al. Nanostructure and Internal Strain Distribution in Porous Silicon. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol. 11. P. 9136–9141.
- [9]. Ніколенко А. С. Температурна залежність спектрів комбінаційного розсіяння світла кремнієвих нанокристалітів в оксидній матриці. *Український фізичний журнал*. 2012. Т. 57, № 10. С. 981–988.
- [10]. Manotas S. et al. Determination of Stress in Porous Silicon by Micro-Raman Spectroscopy. *Physica Status Solidi (a)*. 2000. Vol. 182, No. 1. P. 245–250.

- [11]. Qiu L. et al. Micro-Raman spectroscopy stress measurement method for porous silicon film. *Optics and Lasers in Engineering*. 2010. Vol. 48. P. 1119–1125.
- [12]. Yang M. et al. Study of the Raman peak shift and the linewidth of light-emitting porous silicon. *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 75, No. 1. P. 651–653.
- [13]. Yu D. P., Sun X. S. et al. Raman spectral study of silicon nanowires. *Physical Review B*. 1999. Vol. 59, No. 3. P. 1645–1648.
- [14]. Li B., Yu D., Zhang S. L. Raman spectral study of silicon nanowires. *Physical Review B*. 1999. Vol. 59, No. 3. P. 1645–1648.
- [15]. Falcão B. P. et al. Light-induced nonthermal population of optical phonons in nanocrystals. *Physical Review B*. 2017. Vol. 95, No. 11. 115439.
- [16]. Makukha O., Lysenko I., Belarouci A. Liquid-Modulated Photothermal Phenomena in Porous Silicon Nanostructures Studied by μ -Raman Spectroscopy. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, No. 310. 15 p.
- [17]. Zhong F., Jia Z. Raman scattering study on pristine and oxidized n-type porous silicon. *Physica B: Condensed Matter*. 2013. Vol. 411. P. 77–80.
- [18]. Périchon S., Lysenko V. et al. Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 86, No. 8. P. 4700–4702.
- [19]. Rouquerol J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*. 1994. Vol. 66, No. 8. P. 1739–1758.
- [20]. Santos H. A. *Porous Silicon for Biomedical Applications*. 1st ed. Woodhead Publishing, 2014. 520 p.
- [21]. Foraker A. B. et al. Microfabricated porous silicon particles for co-release of biopharmaceuticals. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2020. Vol. 160. P. 112–129.
- [22]. Park J. H. et al. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery. *Nature Materials*. 2009. Vol. 8, No. 4. P. 331–336.

- [23]. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 82, No. 3. P. 909–965.
- [24]. Sailor M. J. *Porous Silicon Science and Technology: A Companion Guide for Students and Researchers*. Wiley-VCH, 2012. 264 p.
- [25]. Jane A. et al. Porous silicon biosensors on the advance. *Trends in Biotechnology*. 2009. Vol. 27, No. 4. P. 230–239.
- [26]. Islam Md. N., Pradhan A., Kumar S. Effects of crystallite size distribution on the Raman-scattering profiles of silicon nanostructures. *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 98, No. 2. 024309.
- [27]. Islam Md. N., Kumar S. Influence of crystallite size distribution on the micro-Raman analysis of porous Si. *Applied Physics Letters*. 2001. Vol. 78, No. 6. P. 715–717.
- [28]. Shevchenko V. B., Makara V. A., Dacenko O. I., Veblaya T. S. Evolution of photoluminescence and chemical composition of the nanostructured silicon in water solutions. *Physica Status Solidi (c)*. 2008. Vol. 5, No. 12. P. 3818–3821.
- [29]. Morales-Sánchez A., Cardona-Castro M. A., Licea-Jiménez L. et al. Study of the Effect of Nitric Acid in Electrochemically Synthesized Silicon Nanocrystals: Tunability of Bright and Uniform Photoluminescence. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, No. 12. 2015. 14 p.
- [30]. Pai P. G., Chao S. S., Takagi Y., Lucovsky G. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4, No. 3. P. 689–694.
- [31]. Lysenko V., Vitiello J., Remaki B., Barbier D., Skryshevsky V. Nanoscale morphology dependent hydrogen coverage of meso-porous silicon. *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 230, No. 1-4. P. 425–430.
- [32]. Joo J., Cruz J., Vijayakumar S., Grondek J., Sailor M. Photoluminescent Porous Si/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles Prepared by Borate Oxidation. *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24, No. 36. P. 5688–5694.