

Синтез массивов наноструктурированных пористых кремниевых стержней в кремнии электронного типа электропроводности с кристаллографической ориентацией (111)

© А.Ю. Гагарина,¹ Л.С. Богословская,¹ Ю.М. Спивак,¹ К.Н. Новикова,² А. Кузнецов,¹ В.А. Мошников¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алферова РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: gagarina.au@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 30 октября 2022 г.

Принято к публикации 31 октября 2022 г.

Предложен метод модифицированного металл-стимулированного электрохимического травления и получены массивы наноструктурированных пористых кремниевых стержней на подложке монокристаллического кремния *n*-типа с кристаллографической ориентацией (111). Выявлено влияние состава электролита на втором этапе получения на морфологию стержней кремния методами сканирующей электронной микроскопии. Фазовый состав стержней пористого кремния контролировался методами рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: пористый кремний, кремниевые наноструктурированные стержни, МАСЕ, наноматериалы, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54503.109-22

Введение

Наноструктурированных пористые кремниевые стержни (НПКС) являются многообещающим материалом для современной науки и техники, так как демонстрируют большой потенциал для применения в таких областях микро- и нанoeлектроники как биосенсорика [1–4], газовая сенсорика [5–8], солнечная энергетика [9–11] и системы для адресной доставки лекарственных субстанций [12–14]. Массивы НПКС перспективны в качестве антиотражающих покрытий солнечных батарей. Экспериментально было установлено, что в области коротких длин волн (менее 500 nm) коэффициент отражения составляет порядка 5%. При увеличении диапазона до 800 nm коэффициент отражения понижается вплоть до 1% [15–17]. Наноструктурированные пористые кремниевые наностержни также представляют большой интерес для микрофлюидики, где на первый план выходит возможность придания материалу супергидрофобных или гидрофильных свойств [18,19]. Супергидрофобная поверхность позволяет перемещать капли жидкости посредством воздействий малых сил по причине малого контакта капли с поверхностью и, следовательно, малого сопротивления ее движению. Это свойство также используется для создания самоочищающихся или антибактериальных поверхностей. Придание поверхности гидрофильных свойств, в совокупности с биосовместимостью и биodeградируемостью данной текстуры, делает ее прекрасным материалом для адресной доставки лекарств, имплантов и перевязочных материалов [20–23]. Одним из возможных направлений

применения наноструктур на основе пористого кремния (ПК) являются катоды с низкороговой эмиссией [24].

Одним из наиболее актуальных направлений применения НПКС является сенсорика. Современные газовые сенсоры на основе оксидов металлов демонстрируют быстрый и воспроизводимый отклик на изменение концентрации детектируемых газов, однако рабочие температуры таких датчиков варьируются в диапазоне 200–600°C [25,26]. Преимущества датчиков на основе НПКС обусловлены тем, что они совместимы с крупномасштабными интеграционными процессами, обладают отличными динамическими характеристиками отклика и восстановления, высокой селективностью и низкими рабочими температурами, а варьирование их физико-химических свойств возможно путем изменения технологических условий синтеза и не требует дополнительных финансовых затрат [27–29]. Одним из эффективных способов повышения чувствительности и уменьшения времени отклика/восстановления таких наноструктур является функционализация наночастицами металлов и оксидов металлов. Так, функционализация НПКС каталитически активными наночастицами Au [30,31], Ag [32,33], Pd [34–37] и Pt [38,39] позволяет детектировать газообразный водород в диапазоне от 15 до 1 ppm [37,38]. В ряде работ [32,33] была продемонстрирована возможность применения композиций на основе кремниевых наностержней и наночастиц Ag для обнаружения NO₂ (на уровне 0.3 ppm) и NH₃ (на уровне 10 ppm) при комнатных температурах в воздушной среде. При этом наблюдалось трехкратное усиление отклика по сравнению с нефункционализиро-

ванными наноструктурированными кремниевыми стержнями (НКС) и его восстановление в течение 2–9 с при концентрациях NH_3 от 0.33 до 10 ppm [33]. Также композиты на основе кремниевых наностержней и металлооксидных полупроводников, например, ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , активно исследуются для определения в атмосфере таких газов как CH_4 [40] и NO_2 [41]. Установлено, что на чувствительность и селективность по отношению к определенным газам влияет форма, размер и структура „гостя“ в пористой кремниевой матрице. Так, в работе [41] была продемонстрирована возможность реализации сенсора на основе НКС и наностержней ZnO , обладающего высокой чувствительностью к NO_2 . При этом значения отклика датчика оказались сравнительно низки при концентрациях 5–50 ppm детектируемого газа. Однако нанесение ZnO на НКС в виде нанозернистой пленки [42] позволило получить высокий и быстрый отклик на NO вплоть до 2 ppm. Это говорит о возможности управления параметрами в зависимости от способа функционализирования пористой матрицы.

Тем не менее в настоящее время коммерциализация и внедрение НПКС в производство затруднены вследствие недостаточно развитой для массового производства технологии синтеза НПКС. Большинство существующих технологий требует дорогостоящего оборудования, отличается трудоемкостью технологического процесса и невысокой чистотой синтезируемого материала. Одним наиболее распространенным (за счет дешевизны и высокой технологичности) методом синтеза НПКС является металл-стимулированное химическое травление (МСХТ). Однако данная методика сильно ограничена в выборе удельного сопротивления исходной пластины, так как пористую структуру стержней удается реализовать только при высоких уровнях легирования p -Si с кристаллографической ориентацией (100). Отсюда возникает особый интерес к возможности синтеза структуры на подложках с более широким диапазоном удельного сопротивления и других кристаллографических ориентаций, в частности (111). Последнее особенно актуально, так как анодирование пластины (111) позволяет получить высокопористую структуру типа „елки“ с системой хорошо разветвленных и преимущественно ориентированных по $\langle 100 \rangle$ каналов пор [43,44]. В то же время синтез НПКС на кремниевых подложках ориентации (111) осложнен спецификой анизотропного травления монокристаллического кремния. Кристаллографическим направлением в кремнии с наибольшей скоростью травления является $\langle 100 \rangle$, поэтому вне зависимости от ориентации выбранной подложки, при выбранных режимах травление кремния в этом направлении всегда будет протекать интенсивнее. Следовательно, возникает необходимость стимулирования процесса травления.

Целью настоящей работы является разработка методики формирования пористых наностержней на n -Si (111) с применением модифицированного металл-стимулированного электрохимического травления монокристаллического кремния.

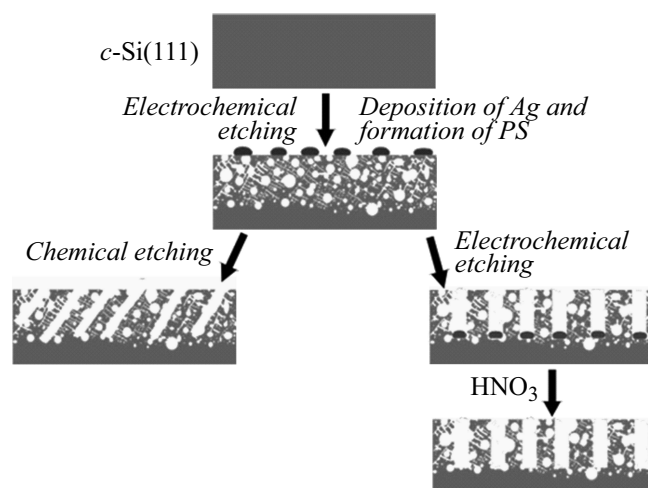


Рис. 1. Схема синтеза НПКС на кремнии с кристаллографической ориентацией (111): слева — метод классического МСХТ; справа — метод МСЭХТ.

1. Методика получения НПКС

Было предложено проводить синтез двухстадийным модифицированным методом металл-стимулированного электрохимического травления (МСЭХТ) монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5(111) толщиной $460 \mu\text{m}$. Схема синтеза приведена на рис. 1.

На первом этапе производится получение промежуточного нанокомпозита на основе пористого кремния и Ag. За один технологический этап осуществляется образование слоя пористого кремния и осаждение на его поверхность наночастиц серебра из водно-спиртового раствора серебросодержащей соли. При заданных технологических параметрах (табл. 1) слой пористого кремния характеризуется глубиной $15\text{--}20 \mu\text{m}$ и преимущественным произрастанием пор в направлении $\langle 100 \rangle$. Ранее экспериментально было установлено, что наночастицы Ag осаждаются лишь на поверхности пористого кремния и не идут в поры [45].

На втором этапе осуществляется электрохимическое травление композита пористый кремний/Ag в водно-спиртовом растворе фтороводородной кислоты. Наночастицы Ag выступают в роли катализатора, ввиду чего области Si, находящиеся в контакте с Ag, окисляются до SiO_2 и травятся ионами фтора интенсивнее. Варьируемыми параметрами являлись состав электролита и время анодирования.

2. Физические методы исследования образцов

Исследования морфологии полученных образцов осуществляли методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе марки FEI Quanta с типичным значением увеличения $3.000\times\text{--}8.000\times$.

Таблица 1. Технологические параметры синтеза НПКС

№	Первый этап			Второй этап		
	j , mA/cm ²	t , min	Электролит	j , mA/cm ²	t , min	Электролит
1	15	4.5	C ₃ H ₈ O:HF:H ₂ O:AgNO ₃	180	20	C ₃ H ₈ O:HF:H ₂ O (2:1:1)
2					40	C ₃ H ₈ O:HF:H ₂ O (2:1:1)
3					20	C ₃ H ₈ O:HF:H ₂ O* (2:1:1)
4						C ₃ H ₈ O:HF:H ₂ O:H ₂ O ₂ (2:1:1:0.001)
5						HF:H ₂ O:C ₃ H ₈ O:HNO ₃ (2:1:1:0.03)
6						HF:H ₂ O ₂ (1:1)

Примечание. * После второго этапа осуществлялось дополнительное химическое травление.

и значениями ускоряющего напряжения в диапазоне 20.000–25.000 kV. Распределение элементов по выбранным участкам поверхности анализировали по значениям интенсивностей характеристического рентгеновского излучения с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Данные о структуре и фазовом составе образцов были получены методом рамановской микроскопии. Рамановские спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с использованием рамановского спектрометра марки Horiba LabRAM HR 800, снабженного конфокальным микроскопом. Длина волны возбуждающего излучения составляла 532 nm. Все измерения проводили при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование образцов методами растровой электронной микроскопии

3.1.1. Исследование морфологии образцов на первом технологическом этапе

На первом технологическом этапе происходит одновременное формирование слоя пористого кремния и осаждение на поверхность пористого кремния наночастиц серебра (ПК/Ag). При вариации значений концентрации AgNO₃ в электролите и времени анодирования, возможно как островковое осаждения наночастиц, так и образование дендритов (рис. 2). Морфология формируемого слоя пористого кремния в данном случае определяется двумя факторами: кристаллографической ориентацией пластины и плотностью тока анодирования.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) (рис. 3) подтверждают отсутствие серебра в порах кремниевой матрицы после первого технологического этапа.

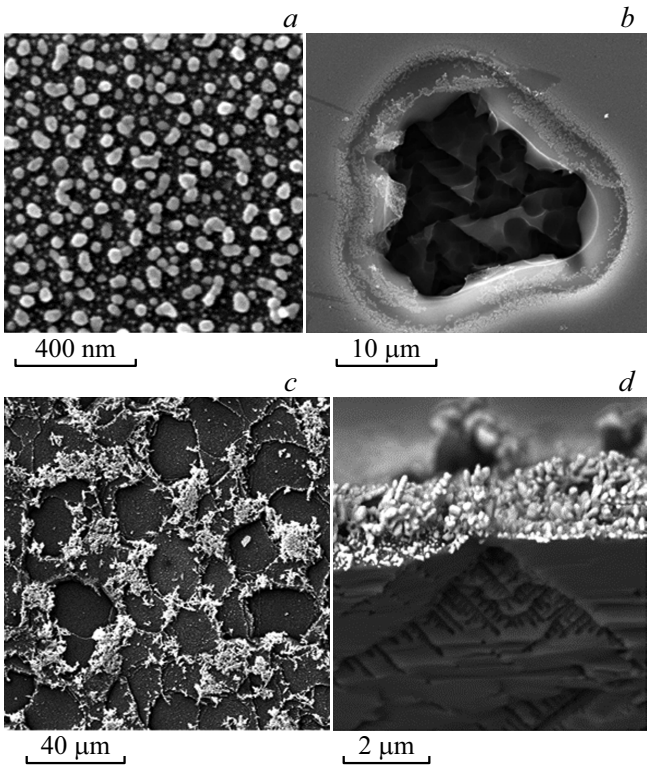


Рис. 2. РЭМ изображения композитов ПК/Ag при различных концентрациях AgNO₃ в электролите: *a, b* — при 0.02 М; *c, d* — при 0.5 М; *a, c* — изображение поверхности композита ПК/Ag, *b* — изображение одиночной поры, вид сверху, *d* — поперечный срез композита ПК/Ag при концентрации AgNO₃ 0.5 М.

3.2. Исследование морфологии образцов на втором технологическом этапе

3.2.1. Исследование влияния времени анодирования на морфологию образцов

На рис. 4, *a, b* представлены РЭМ изображения образцов НПКС, полученных при одинаковых составах

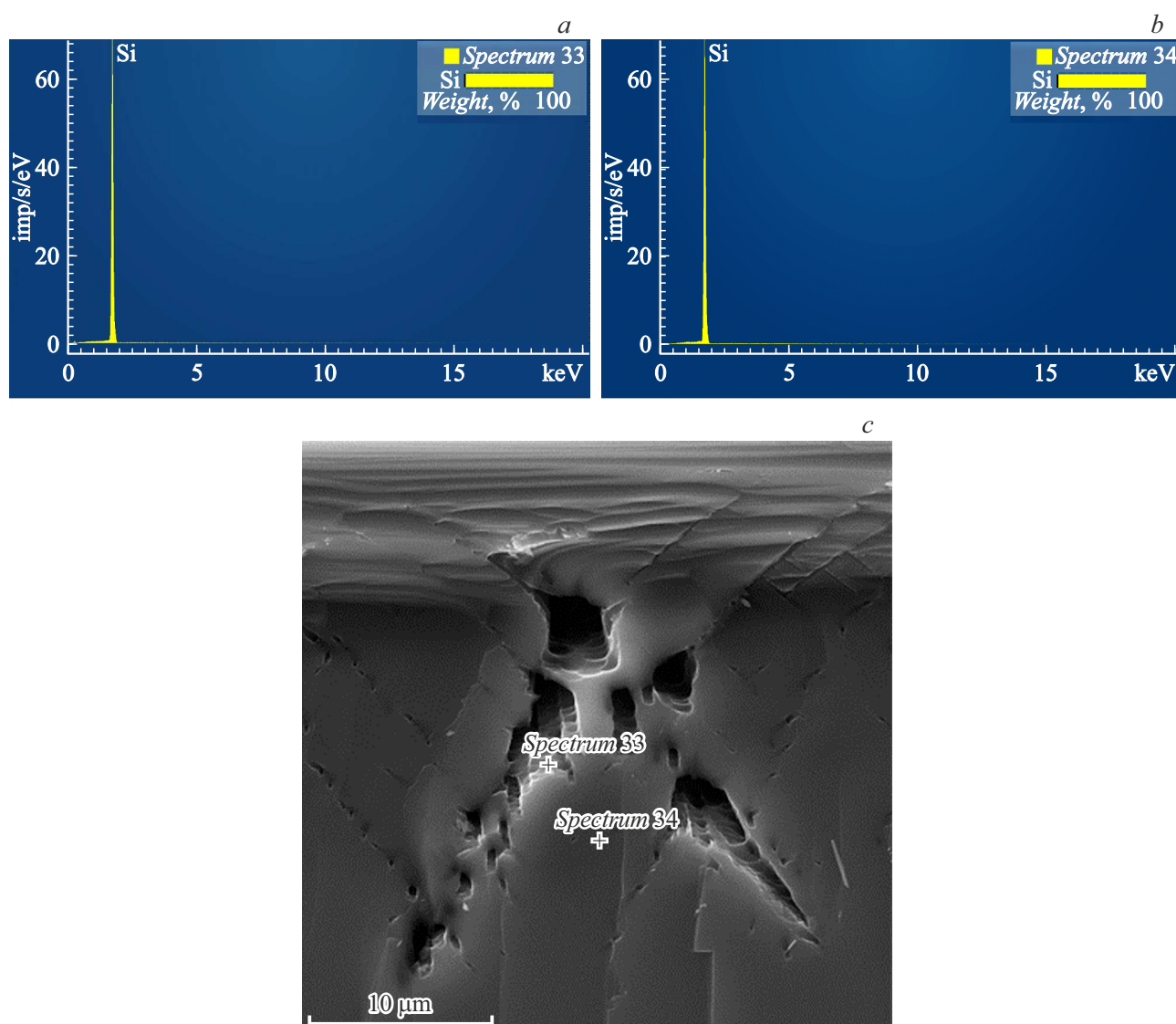


Рис. 3. *a* — спектры рентгеновского характеристического излучения для композита ПК/Ag, *b* — РЭМ изображение скола композита ПК/Ag.

электролита, но различном времени анодирования, 20 и 40 min соответственно.

При времени анодирования 20 min средняя высота НПКС составила $30\text{ }\mu\text{m}$, при увеличении времени анодирования до 40 min средняя высота стержней увеличилась до $40\text{ }\mu\text{m}$. Зависимость высоты наноструктурированных стержней от времени анодирования носит нелинейный характер, что связано с уменьшением смачиваемости поверхности пор буферным раствором по мере углубления структуры и растравливаемостью боковых каналов пор. Также фактором, замедляющим рост НПКС, является различие скоростей роста и травления SiO_2 в HF. Скорость роста оксида в направлении $\langle 111 \rangle$ выше, чем скорость его травления.

Стержни по всей высоте имеют хорошо развитую пористую структуру с преимущественным формированием пор в направлении $\langle 100 \rangle$. Несмотря на отсутствие

операций пост-обработки, наночастицы серебра между стержнями не были обнаружены.

3.2.2. Исследование влияния пост-обработки на морфологию образцов

В завершении второго этапа МСЭХТ образец 3 был дополнительно подвергнут химическому травлению в водно-спиртовом растворе HF в течение 48 h. РЭМ изображения подтверждают отсутствие стержневой структуры (рис. 4, *c, d*). Связано это предположительно с тем, что ввиду анизотропного характера химического травления из-за преимущественного формирования пор в $\langle 100 \rangle$ стержневая структура стала механически неустойчивой и подверглась существенным деформациям. Толщина пористого слоя составила около $31\text{ }\mu\text{m}$. Такой пористый кремний является механически напряженной структурой

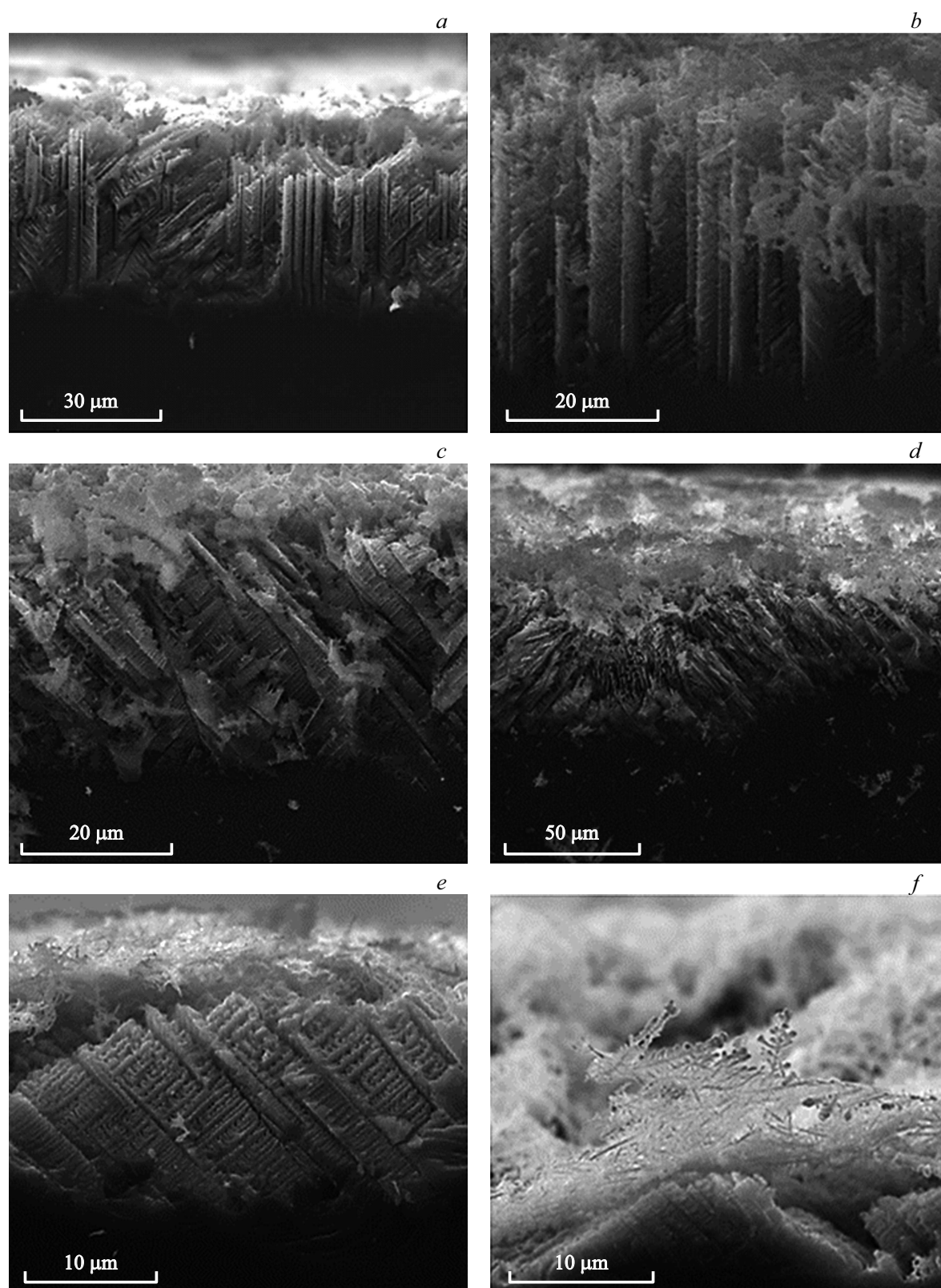


Рис. 4. РЭМ изображения поперечных сечений: *a* — образца, полученного при составе электролита $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ ($t_a = 20 \text{ min}$); *b* — образца, полученного при составе электролита $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ ($t_a = 20 \text{ min}$); *c, d* — образца, полученного при составе электролита $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ с дополнительной пост-обработкой; *e, f* — образца, полученного при составе электролита $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$; *g, h* — образца, полученного при составе электролита $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HNO}_3$; *i, j* — образца, полученного при составе электролита $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$.

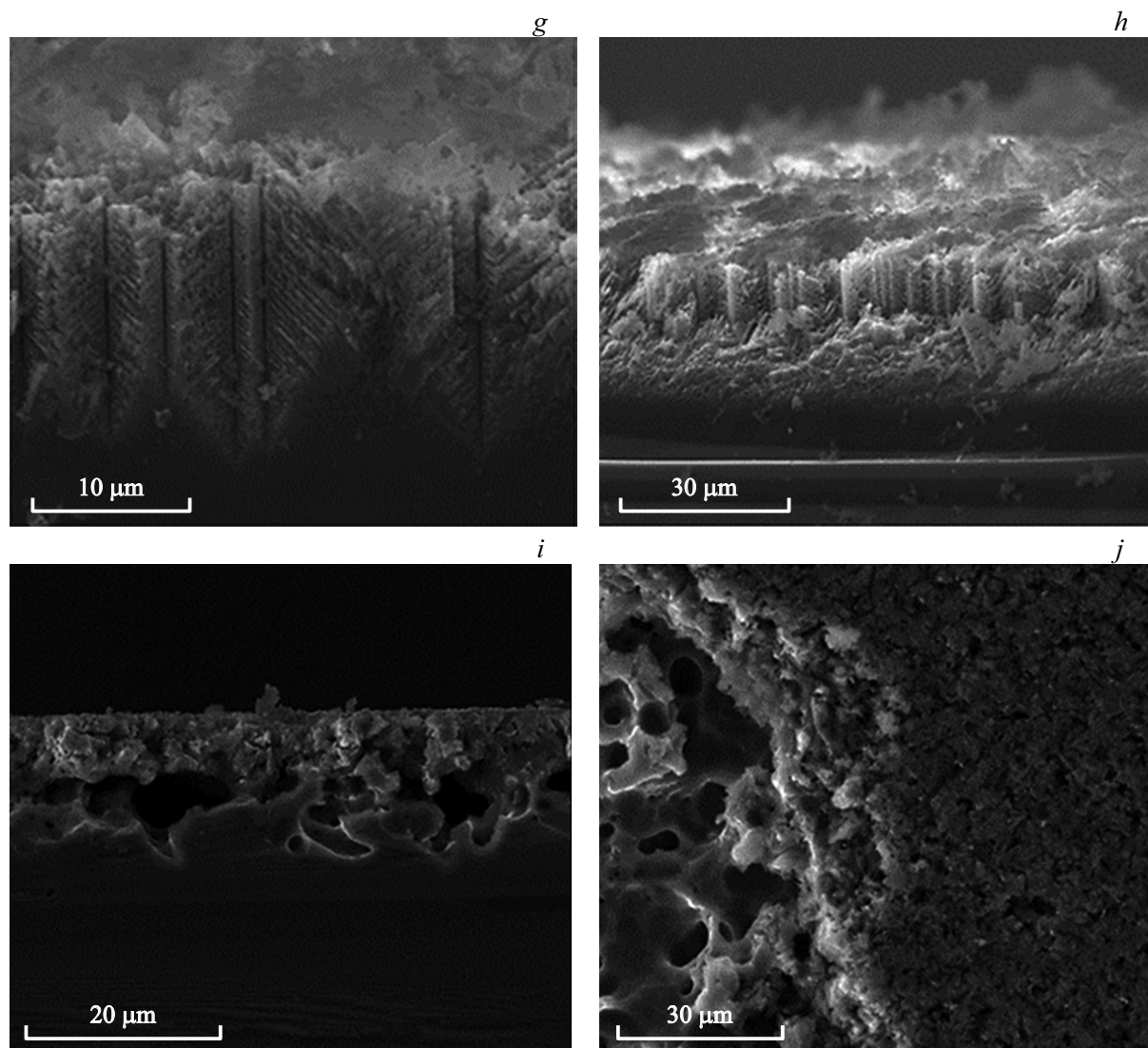


Рис. 4 (продолжение.)

и может быть использован при получении наноразмерных порошков пористого кремния для целей терастики и систем визуализации.

3.2.3. Исследование влияния состава электролита на морфологию образцов

В данной части настоящей работы исследовалось влияние типа окислителя на морфологию синтезируемой наноструктуры. В качестве окислителей рассматривались H_2O , H_2O_2 и HNO_3 . В качестве основного электролита использовался водно-спиртовой раствор HF. H_2O_2 и HNO_3 являются более реакционноспособными соединениями и сильными окислителями, чем H_2O , и предполагалось, что процесс образования наноструктурированных стержней будет протекать интенсивнее для всех добавок, что поспособствует уменьшению времени анодирования для достижения аналогичной морфологии.

Однако в случае добавления H_2O_2 в исходный электролит суммарное увеличение концентрации окислителя привело к усилению неселективного травления и, как следствие, образованию характерной для пластин с кристаллографической ориентацией (111) структуры типа „елка“ (рис. 4, *e, f*), формируемой в процессе анодного растворения.

При использовании электролита с добавлением водного раствора HNO_3 удалось синтезировать неоднородную по высоте пористую структуру с четко различимыми вертикальными каналами (рис. 4, *g, h*). Высота стержнеподобной структуры варьировалась от 8 до 21 μm. HNO_3 частично реагирует с серебром до образования растворимого продукта $AgNO_3$, что приводит к снижению поверхностной концентрации частиц серебра и уменьшению точек каталитически усиленного локального окисления на кремниевой пластине. Также возможно циклическое протекание процессов окисления и

Таблица 2. Зависимость положения ТО-моды от мощности лазерного излучения

Мощность, mW	0.064	0.4555	1.95	3.26	5.94
Рамановский сдвиг, cm^{-1}	520.08	517.17	508.93	488.53	483.24

восстановления серебра, что замедляет скорость образования НПКС.

Для синтеза образца 6 использовался электролит на основе H_2O_2 и водного раствора HF с более высоким содержанием травящего реагента (HF). На рис. 4, *i, j* продемонстрированы РЭМ изображения сколов образца, полученные под разными углами. При этом отмечается образование двухуровневой структуры, предположительно состоящей из продуктов реакции и разупорядоченных крупных каналов-полостей в слое пористого кремния. При этом на поверхности образца не наблюдается дендритной структуры, зафиксированной для образцов 1, 2 и 4.

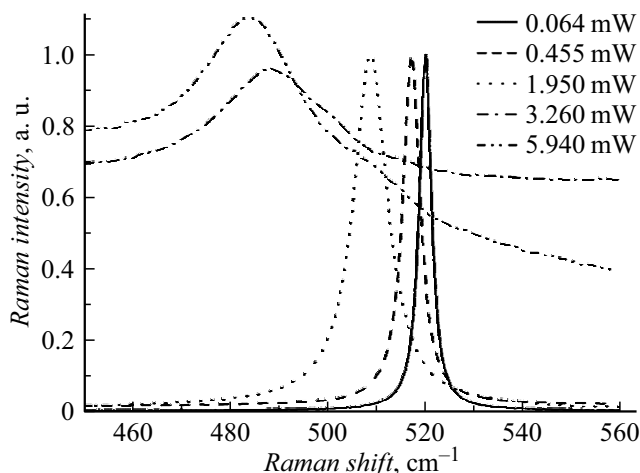
Известно, что варьирование концентрации H_2O_2 способно изменить (увеличить) скорость травления в глубину и изменить плотность наноструктурированных стержней [46,47]. В настоящей работе концентрация H_2O_2 составила менее 1%, что, как оказалось, недостаточно для формирования вертикального массива НПКС. Предполагается, что при низких концентрациях H_2O_2 травление в глубину ограничивается образованием толстого слоя пористого кремния как на поверхности подложки, так и под частицами каталитически активного металла. Формирование слоя пористого кремния способствует образованию сильно обедненных носителями заряда областей, и потому само травление оказывается возможным только путем переноса носителей заряда, что означает прекращение ориентированного массопереноса, индуцированного наночастицами Ag . Однако природа такого механизма все еще остается дискуссионной.

Отсюда можно сделать вывод, что для H_2O_2 справедливо следующее утверждение: формирование массива НПКС осуществляется при концентрациях H_2O_2 выше порогового значения ($\sim 5\%$).

3.3. Исследование образцов методами рамановской спектроскопии

На рис. 5 приведен рамановский спектр для НПКС при разных мощностях излучения лазера в диапазоне $460\text{--}560\text{ cm}^{-1}$. При этом для оптической фоновой моды первого порядка наблюдается сильное смещение в область низких частот при увеличении мощности облучения лазером.

В табл. 2 приведены значения рамановского сдвига для ТО-моды. Известно, что высокая мощность лазера может способствовать локальному увеличению температуры в наноструктурированной матрице кремния и повлиять на величину сдвига всего рамановского спектра [48].

**Рис. 5.** Рамановские спектры для НПКС в области 520 cm^{-1} для разных мощностей облучения образцов лазером. Время накопления составило 15 с.**Таблица 3.** Изменение положения оптической фоновой моды первого порядка после облучения лазером различных мощностей

Мощность, mW	0.064	0.4555	3.26	5.94
Рамановский сдвиг, cm^{-1}	520.08	520.1	519.11	519.59

Для объемного монокристаллического кремния данный эффект незначителен. Такая особенность может быть связана с более низкой теплопроводностью стержневых кремниевых наноструктур [49] по сравнению с монокристаллическим Si из-за сложного фазового состава и пористой структуры.

Предполагается, что сильная зависимость рамановского сдвига от мощности лазерного излучения связана с локальным нагревом наноструктуры и последующим возникновением механических напряжений в точке нагрева, о чем свидетельствуют сильные сдвиги в область меньших энергий.

Для того чтобы определить наблюдаются ли для такой структуры процессы перекристаллизации, было предложено измерить спектр наноструктуры в той же точке после измерения при повышенных значениях мощностей, но при мощности 0.064 mW (рис. 6). При этом для всех точек наблюдалось незначительное (табл. 3) смещение основного кремниевый пика, что может быть связано либо с возникновением механических напряжений, характерных для пористой структуры кремния, либо с крайне незначительными процессами перекристаллизациями, происходящими в приповерхностных слоях наноструктуры.

В пользу первого предположения говорит то, что при малой мощности накачки не наблюдалось изменения формы и полуширины пиков, например, возникновения широкого плеча при 480 cm^{-1} или ассиметричной поло-

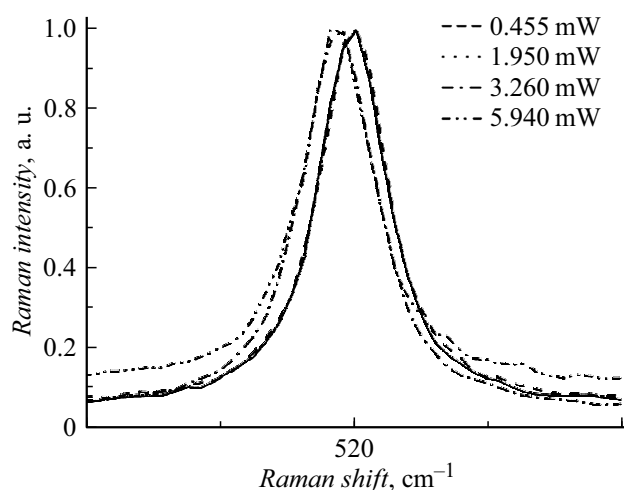


Рис. 6. Рамановские спектры НПКС в области 520 см^{-1} после облучения образца лазером с разной мощностью. Мощность излучения 0.064 mW , время накопления 15 s .

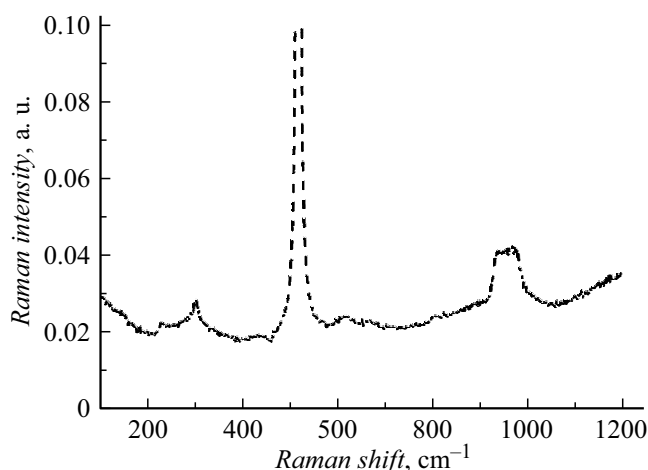


Рис. 7. Рамановский спектр для НПКС при мощности лазера 0.455 mW .

сы вблизи 400 см^{-1} , что обычно указывают на формирование аморфной фазы [50] и связей Si—O—Si [51,52] соответственно.

Однако, анализ при мощности 0.064 mW нельзя считать абсолютно достоверным, так как из-за невысокой плотности мощности полученный сигнал от других фоновых мод оказался слабо различим на фоне основной кремниевой моды при 520 см^{-1} . К тому же, как известно из предыдущих исследований [53], пористый кремний, получаемый описываемым в настоящей работе методом, имеет сложный фазовый состав и содержит аморфную, оксидную и нанокристаллическую фазы, формирующиеся в результате реакции диспропорционирования вблизи пор. Поэтому для дальнейшего анализа синтезированных наноструктур в качестве оптимального значения мощности было выбрано 0.455 mW , для которого наблю-

дались минимальные сдвиги основной ТО-моды относительно монокристаллического кремния.

Из рис. 7 видно, что для всего спектра НПКС характерно смещение в низкочастотную область. Согласно [55], величину механического напряжения можно оценить по формуле

$$\sigma = -52.71\Delta\omega,$$

где $\Delta\omega$ является разницей между положениями максимума спектральной линии первого порядка для кремния в отсутствие механических напряжений и положением соответствующего максимума для наноструктуры. Отсюда для сдвига в 520.1 см^{-1} величина механического напряжения составит 47.4 МПа .

Также можно отметить присутствие аморфной фазы при 610 см^{-1} [55,56] и оксидной фазы, о чем свидетельствует возникновение полосы около 432 см^{-1} , связанной с колебаниями межатомной связи Si—O—Si [52,55,56]. Уширение спектральной линии в области 520 см^{-1} для НПКС объясняется эффектом пространственного ограничения фононов, проявляющимся в результате реакции диспропорционирования и выпадения кремния в форме наноразмерных кристаллитов [52,57–60].

Результаты рамановской спектроскопии указывают на то, что НПКС содержит кристаллическую, нанокристаллическую и аморфную фазы, что хорошо согласуется с общим представлением о НПКС: кристаллический остов, в порах которого присутствуют нанокристаллы кремния (в том числе квантовые точки), на поверхности структуры — слои аморфного кремния и оксида кремния.

Заключение

Предложена и апробирована новая методика формирования массива НПКС в $n\text{-Si}$ с кристаллографической ориентацией (111), включающая два этапа. На первом этапе методом электрохимического анодирования монокристаллического кремния в водно-спиртовом растворе фтороводорода, содержащего AgNO_3 , происходит одновременное формирование предварительной структуры, представляющей собой слой пористого кремния с дендритами или островковыми структурами Ag на поверхности. На втором этапе предварительная структура подвергается электрохимическому анодному растворению с формированием НПКС с управляемым расположением пор.

Изучение морфологии и состава предварительных структур ПК/Ag методами РЭМ и РСМА показало, что в процессе формирования структуры частицы серебра осаждаются только на поверхности слоя пористого кремния и не проникают вглубь пор. В зависимости от времени анодирования и концентрации серебросодержащей соли возможно формирование как островков серебра, так и дендритов.

Исследование условий синтеза на втором этапе НПКС показало, что наиболее оптимальными условиями являются формирование системы пористых наностержней при стандартном составе электролита ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$), значении плотности тока, равным 180 mA/cm^2 , и времени анодирования от 20 min. При добавлении дополнительного окислителя возможно формирование как структуры типа „елки“, так и стержнеподобной структуры.

Методами рамановской спектроскопии показано, что сформированные с помощью модифицированного металл-стимулированного электрохимического травления НПКС представляют массив стержней с кристаллическим остовом, который покрыт слоями аморфного и окисленного кремния, в результате реакции диспропорционирования вблизи пор происходит образование нанокристаллов кремния.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Chen, Y. Tang, K. Zhan, D. Sun, X. Hou. *Nano Today*, **20**, 84–100 (2018). DOI: 10.1016/j.nantod.2018.04.006
- [2] O. Žukovskaja, S. Agafilushkina, V. Sivakov, K. Weber, D. Cialla-May, L. Osminkina, J. Popp. *J. Talanta*, **202**, 171–177 (2019). DOI: 10.1016/j.talanta.2019.04.047
- [3] M.B. Gongalsky, U.A. Tsurikova, J.V. Samsonova, G.Z. Gvindzhiliia, K.A. Gonchar, N.Y. Saushkin, A.A. Kudryavtsev, E.A. Kropotkina, A.S. Gambaryan, L.A. Osminkina. *Res. Mater.*, **6**, 100084 (2020). DOI: 10.1016/j.rinma.2020.100084
- [4] A.D. Kartashova, K.A. Gonchar, D.A. Chermoshentsev, E.A. Alekseeva, M.B. Gongalsky, I.V. Bozhev, A.A. Eliseev, S.A. Dyakov, J.V. Samsonova, L.A. Osminkina. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **8** (10), 4175–4184 (2022). DOI: 10.1021/acsbomaterials.1c00728
- [5] Y. Qin, Y. Wang, Y. Liu, Y.J. Mater. Sci. Mater. Electron., **27** (11), 11319–11324 (2016). DOI: 10.1007/s10854-016-5255-1
- [6] Y. Wang, M. Hu, Z. Wang, X. Liu, L. Yuan. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **56**, 307–312 (2016). DOI: 10.1016/j.mssp.2016.09.002
- [7] L. Pichon, A.C. Salaün, G. Wenga, R. Rogel, E. Jacques. *Procedia Eng.*, **87**, 1003–1006 (2014). DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.329
- [8] L. Pichon, R. Rogel, E. Jacques, A.C. Salaün. *Phys. Status Solidi*, **11**, 344–348 (2014). DOI: 10.1002/pssc.201300206
- [9] G. Otnes, M.T. Borgström. *Nano Today*, **12**, 31–45 (2017). DOI: 10.1016/j.nantod.2016.10.007
- [10] G.Y. Abdel-Latif, M.F.O. Hameed, M. Hussein, M.A. Razzak, S.S.A. Obayya. *J. Photon. Energy*, **7** (4), 047501 (2017). DOI: 10.1117/1.JPE.7.047501
- [11] F.M. Korany, M.F.O. Hameed, M. Hussein, R. Mubarak, M.I. Eladawy, S.S.A. Obayya, J. Nanophoton., **12** (1), 016019 (2018). DOI: 10.1117/1.JNP.12.016019
- [12] D. Korolev, V. Postnov, I. Aleksandrov, I. Murin. *Biomolecules*, **11** (10), 1544 (2021). DOI: 10.3390/biom11101544
- [13] Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А. Паневин, С.Г. Журавский, В.А. Мошников, К. Беспалова, П.А. Сомов, Ю.М. Жуков, А.С. Комолов, Л.В. Чистякова, Н.Ю. Григорьева. *ЖТФ*, **88** (9), 1394–1403 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46427.57-18
- [14] M. Lv, S. Su, Y. He, Q. Huang, W. Hu, D. Li, C. Fan, S.T. Lee. *Adv. Mater.*, **22** (48), 5463–5467 (2010). DOI: 10.1002/adma.201001934
- [15] M.B. Rabha, L. Khezami, A.B. Jemai, R. Alhathloul, A. Ajbar. *J. Cryst. Growth*, **462**, 35–40 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.01.021
- [16] S. Li, W. Ma, X. Chen, K. Xie, Y. Li, X. He, X. Yang, Y. Lei. *Appl. Surf. Sci.*, **369**, 232–240 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.028
- [17] M. Jeon, K. Kamisako. *Mater. Lett.*, **63** (9–10), 777–779 (2009). DOI: 10.1016/j.matlet.2009.01.001
- [18] Y. Chen, Z. Guo, J. Xu, L. Shi, J. Li, Y. Zhang. *Mater. Res. Bull.*, **47** (7), 1687–1692 (2012). DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.03.049
- [19] R. Blossey. *Nature Mater.*, **2** (5), 301–306 (2003). DOI: 10.1038/nmat856
- [20] L. Canham. *Handbook of Porous Silicon* (Springer International Publishing, Berlin, 2014)
- [21] Y.M. Spivak, A.O. Belorus, P.A. Somov, S.S. Tulenin, K.A. Беспалова, V.A. Moshnikov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **643**, 012022 (2015). DOI: 10.1088/1742-6596/643/1/012022
- [22] Ю.М. Спивак, К.А. Беспалова, А.О. Белорус, А.А. Паневин, П.А. Сомов, Н.Ю. Григорьева, Л.В. Чистякова, С.Г. Журавский, В.А. Мошников. *Биотехносфера*, **3** (51), 69–75 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46427.57-18
- [23] Y. Spivak. *Proc. of the 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics* (St. Petersburg, Russia, 2018), p. 244–248. DOI: 10.1109/EEExPolytech.2018.8564424
- [24] R. Smerdov, A. Mustafaev, Y. Spivak, V. Moshnikov, I. Bizyaev, P. Somov, V. Gerasimov. *Electronics*, **10** (1), 1–13 (2021). DOI: 10.3390/electronics10010042
- [25] A. Dey. *Mat. Sci. Eng. B*, **229**, 206–217 (2018). DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.036
- [26] F. Hossein-Babaei, A. Amini. *Sens. Actuat. B Chem.*, **194**, 156–163 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2013.12.061
- [27] Y. Qin, Y. Liu, Y. Wang. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **5** (7), P380–P383 (2016). DOI: 10.1149/2.0051607
- [28] A. Bobkov, V. Luchinin, V. Moshnikov, S. Nalimova, Y. Spivak. *Sensors*, **22** (4), 1530 (2022). DOI: 10.3390/s22041530
- [29] V.A. Moshnikov, I. Gracheva, A.S. Lenshin, Y.M. Spivak, M.G. Anchkov, V.V. Kuznetsov, J.M. Olchowik. *J. Non. Cryst. Solids*, **358** (3), 590–595 (2012). DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2011.10
- [30] L.B. Ahmed, S. Naama, A. Keffous, A. Hassein-Bey, T. Hadjersi. *Prog. Nat. Sci.*, **25** (2), 101–110 (2015). DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.03.003
- [31] S. Naama, T. Hadjersi, A. Keffous, G. Nezzal. *Mat. Sci. Semicond. Process.*, **38**, 367–372 (2015). DOI: 10.1016/j.mssp.2015.01.027
- [32] Y. Qin, D. Liu, T. Zhang, Z. Cui. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (34), 28766–28773 (2017). DOI: 10.1021/acsam.7b10584
- [33] Y. Qin, D. Liu, Z. Wang, Y. Jiang. *Sens. Actuat. B Chem.*, **258**, 730–738 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2017.11.177

- [34] J. Baek, B. Jang, M.H. Kim, W. Kim, J. Kim, H.J. Rim, S. Shin, T. Lee, S. Cho, W. Lee. *Sens. Actuat. B Chem.*, **256**, 465–471 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2017.10.109
- [35] J.H. Ahn, J. Yun, D.I. Moon, Y.K. Choi, I. Park. *Nanotechnology*, **26** (9), 095501 (2015). DOI: 10.1088/0957-4484/26/9/095501
- [36] J. Yun, J.H. Ahn, D.I. Moon, Y.K. Choi, I. Park. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (45), 42349–42357 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b15111
- [37] L.S. Zhu, J. Zhang, X.W. Xu, Y.Z. Yu, X. Wu, T. Yang, X.H. Wang. *Sens. Actuat. B Chem.*, **227**, 515–523 (2016). DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.080
- [38] L.B. Ahmed, S. Naama, A. Keffous, A. Hassein-Bey, T. Hadjersi. *Prog. Nat. Sci.*, **25** (2), 101–110 (2015). DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.03.003
- [39] S. Naama, T. Hadjersi, A. Keffous, G. Nezzal. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **38**, 367–372 (2015). DOI: 10.1016/j.mssp.2015.01.027
- [40] D. Liu, L. Lin, Q. Chen, H. Zhou, J. Wu. *ACS Sens.*, **2**, 1491–1497 (2017). DOI: 10.1021/acssensors.7b00459
- [41] J. Liao, Z. Li, G. Wang, C. Chen, S. Lv, M. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (6), 4835–4841 (2016). DOI: 10.1039/C5CP07036H
- [42] C. Samanta, A. Ghatak, A.K. Raychaudhuri, B. Ghosh. *Nanotechnology*, **30**, 305501 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab10f8
- [43] В.А. Мошников, А.С. Леньшин, Ю.М. Спивак. *Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине* (Химиздат, СПб., 2015), с. 70–116.
- [44] П.Г. Травкин, Н.В. Воронцова, С.А. Высоцкий, А.С. Леньшин, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников. *Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“*, **4**, 3–9 (2011).
- [45] Y.M. Spivak, A.Y. Gagarina, M.O. Portnova, A.V. Zaikina, V.A. Moshnikov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1697**, 012126 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012126
- [46] B. Moumni, A.B. Jaballah. *Appl. Surf. Sci.*, **425**, 1–7 (2017).
- [47] K.A. Gonchar, D.V. Moiseev, I.V. Bozhev, L.A. Osminkina. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **125**, 105644 (2021).
- [48] Y. Chen, B. Peng, B. Wang. *J. Phys. Chem. C*, **111** (16), 5855–5858 (2007). DOI: 10.1021/jp0685028
- [49] S. Piscanec, M. Cantoro, A.C. Ferrari, J.A. Zapien, Y. Lifshitz, S.T. Lee, S. Hofmann, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **68** (24), 241312 (2003). DOI: 10.1103/physrevb.68.241312
- [50] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1), 112–114 (1992). DOI: 10.1063/1.107364
- [51] R.K. Biswas, P. Khan, S. Mukherjee, A.K. Mukhopadhyay, J. Ghosh, K. Muraleedharan. *J. Non. Cryst. Solids*, **488**, 1–9 (2018). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037
- [52] P. McMillan. *Am. Mineral.*, **69** (7–8), 622–644 (1984).
- [53] A.S. Len'shin, V.M. Kashkarov, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov. *Glass Phys. Chem.*, **38** (3), 315–321 (2012). DOI: 10.1134/s1087659612030091
- [54] Q. Li, W. Qiu, H. Tan, J. Guo, Y. Kang. *Opt. Lasers Eng.*, **48** (11), 1119–1125 (2010). DOI: 10.1016/j.optlaseng.2009.12.020
- [55] R.K. Biswas, P. Khan, S. Mukherjee, A.K. Mukhopadhyay, J. Ghosh, K. Muraleedharan. *J. Non. Cryst. Solids*, **488**, 1–9 (2018). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037
- [56] А.В. Кононина, Ю.В. Балакшин, К.А. Гончар, И.В. Божьев, А.А. Шемухин, В.С. Черныш. *Письма в ЖТФ*, **48** (2), 11–14 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51912.18989
- [57] I. Iatsunskyi, S. Jurga, V. Smyntyna, M. Pavlenko, V. Myndrul, A. Zaleska. *Proc. SPIE*, **9132**, 913217 (2014). DOI: 10.1117/12.2051489
- [58] M. Ivanda. *Raman Spectroscopy of Porous Silicon. Handbook of Porous Silicon* (Springer, 2018), p. 611–620. DOI: 10.1007/978-3-319-71381-6_120
- [59] T.A. Harriman, D.A. Lucca, J.K. Lee, M.J. Klopstein, K. Herrmann, M. Nastasi. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **267** (8–9), 1232–1234 (2009). DOI: 10.1016/j.nimb.2009.01.021
- [60] А.С. Качко, В.А. Володин, В.Р. Ваховский. *Вестник НГУ*, **5** (1), (2010).