

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:
Завідувач кафедри
_____ Дмитро ТАТАРЧУК
«__» _____ 20__ р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: «Електрофізичні властивості
структур з фталоціаніном кобальту»

Виконав:
студент IV курсу, групи ДП-12
Парубець Максим Миколайович _____

Керівник: проф.каф.МЕ, д.т.н, проф.,
Якименко Юрій Іванович _____

Консультант з нормоконтролю: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Свєчніков Георгій Сергійович _____

Консультант з інформаційних питань: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.,
Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.
Студент (-ка) _____

Київ – 2025 року

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інститут/факультет

Факультет електроніки
(повна назва)

Кафедра

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва)

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність (спеціалізація)

153 Мікро-та наносистемна техніка
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 2025 р.

ЗАВДАННЯ

На дипломний проект (роботу) студенту

Парубець Максим Миколайович
(повна назва)

1. Тема проекту (роботи) Електрофізичні властивості структур з фталоціаніном кобальту

Керівник проекту (роботи) проф.каф.МЕ, д.т.н, проф., Якименко Юрій Іванович,

затверджені наказом по університету від «___» _____ 2025 р. № _____

2. Строк подання студентом проекту (роботи) _____

3. Вихідні дані до проекту (роботи) Гібридні структури з шарами фталоціаніну кобальту

4. Зміст (Дипломної роботи) пояснювальної записки (перелік завдань, які потрібно розробити)

1. Властивості фталоціаніну кобальту
2. Властивості пористого кремнію
3. Технологія виготовлення зразків

4. Дослідження електрофізичних характеристик, обробка ВАХ структур пористий кремній/фталоціанін кобальту.
5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо) Презентація диплому
6. Консультанти розділів проекту (роботи)*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
1-3	Обухова Т.Ю., к.т.н., доц., доцент кафедри мікроелектроніки		

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	
1	Пошук та ознайомлення з літературними джерелами за темою практики	18.04.2025	
2	Виготовлення підкладок та зразків	02.05.2025	
3	Дослідження морфології поверхні отриманих структур	09.05.2025	
4	Дослідження електрофізичних характеристик, обробка ВАХ структур пористий кремній/фталоціанін кобальту.	16.05.2025	
5	Оформлення звіту, перевірка, захист	29.05.2025	

Студент

(підпис)

Максим ПАРУБЕЦЬ
(Ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Керівник проекту (роботи)

(підпис)

Юрій ЯКИМЕНКО
(Ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту (роботи)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Електрофізичні властивості структур з фталоціаніном кобальту», xx сторінки, xx ілюстрації, xx таблиці, xx посилання.

Об'єкт дослідження – Структури на пористому кремнію з фталоціаніном кобальту.

Мета роботи: обрати технологію виготовлення та провести процес отримання пористого кремнію з послідуєчим нанесенням плівки фталоціаніну кобальту на поверхню підкладки, дослідити вплив морфології поверхні на вольт-амперні характеристики гібриду.

Методи дослідження: оптична мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, вольт-амперна характеристика.

Анотація: Розглянуто різні види органічних сонячних елементів. Обрано та досліджено лабораторний зразок органічно-неорганічного гібриду, який отримано осадженням фталоціаніну кобальту на підкладку з пористого кремнію кімнатній температурі з хімічної ванни. Отримані результати подані у вигляді вольт-амперних характеристик та таблиць з яких вони будувались. Під час дослідження наукової літератури було виявлено, що оптимальний час осадження плівок фталоціаніну кобальту приблизно 90 хвилин витримки у хімічній ванні.

Ключові слова: гібридна структура, пористий кремній, фталоціанін кобальту.

ABSTRACT

Explanatory note to the thesis “Electrophysical properties of structures with cobalt phthalocyanine,” xx pages, xx illustrations, xx tables, xx references.

Object of study – Structures on porous silicon with cobalt phthalocyanine.

Purpose of the work: to select a manufacturing technology and carry out the process of obtaining porous silicon with subsequent application of a cobalt phthalocyanine film to the substrate surface, to investigate the influence of surface morphology on the volt-ampere characteristics of the hybrid.

Research methods: optical microscopy, scanning electron microscopy, volt-ampere characteristics.

Annotation: Various types of organic solar cells are considered. A laboratory sample of an organic-inorganic hybrid was selected and studied, which was obtained by depositing cobalt phthalocyanine on a porous silicon substrate at room temperature from a chemical bath. The results obtained are presented in the form of volt-ampere characteristics and tables from which they were constructed. During the study of scientific literature, it was found that the optimal time for depositing cobalt phthalocyanine films is approximately 90 minutes of exposure in a chemical bath.

Keywords: hybrid structure, porous silicon, cobalt phthalocyanine.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1. ФТАЛОЦИАНІН КОБАЛЬТУ	11
1.1 Що таке фталоціанін кобальту	11
1.1.1 Методи вивчення CoPc:.....	15
1.2 Різновиди фталоціаніну кобальту	16
1.3 Електричні та оптичні властивості.....	19
1.4 Вплив температури	24
1.5 Приклади використання фталоціаніну кобальту	27
1.5.1 Сенсорика та органічна електроніка.....	27
1.5.2 Медицина та оптоелектроніка	29
1.5.3 Каталіз та інші сфери застосування	30
Висновки до першого розділу	31
2. ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ	33
2.1 Загальне про пористий кремній.....	33
2.2 Способи отримання пористого кремнію.....	34
2.2.1 Анодне або електрохімічне травлення	35
2.2.2 Хімічне травлення.....	36
2.2.3 Фототравлення	38
2.2.4 Метал стимульоване травлення.....	40
2.2.5 Інші види травлення	42
2.3 Морфологія поверхні	43
Висновки до другого розділу.....	46
3. ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ.....	47
3.1 Отримання пористого кремнію	47
3.1.1 Виготовлення підкладки методом хімічного травлення.....	47
3.1.2 Виготовлення підкладки методом метал-стимульованого травлення	50
3.1.3 Лужна обробка	52
3.2 Нанесення В12 (шар фталоціаніну кобальту)	55
3.2.1 Зразки групи А та В	55
3.3 Результати вимірювань.....	57
3.3.1 Зразки на основі з пористого кремнію отриманого методом хімічного травлення	59

3.3.2 Зразки на основі з пористого кремнію отриманого методом метал-стимульованого хімічного травлення	61
3.3.3 Зразки на основі з пористого кремнію додатково оброблені лугом КОН	63
3.3.4 Опір структур	68
Висновки до третього розділу	69
ВИСНОВКИ.....	71
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖАРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ.....	71

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

CoPc – Фталоціанін кобальту;

BAH – вольт – амперна характеристика;

CE – сонячний елемент;

ORR – Реакція відновлення кисню;

PS – Пористий кремній;

SOI – Кремній на ізоляторі;

FF – фактор видачі;

HOMO – рівень валентної зони;

XPS – фотоелектронна спектроскопія;

CV – циклічна вольтамперометрія;

Raman – Раман-спектроскопія ;

SEM – сканувальна електронна мікроскопія;

TEM – трансмісійна електронна мікроскопія;

AFM – атомно-силова мікроскопія;

XRD – рентгенівська дифрактометрія;

CVD – Хімічне осадження з парової фази;

MOCVD – Осадження металоорганічних сполук з парової фази;

OFET – Органічний польовий транзистор;

ФДТ – Фотодинамічна терапія;

УФ – Ультрафіолетовий;

ІЧ – Інфрачервоний;

НЧ – Наночастинки;

MACE – Метал-стимульоване хімічне травлення

ВСТУП

У XXI столітті, що отримало назву Інформаційної доби, відбувся стрімкий розвиток обчислювальної техніки, персональних мобільних пристроїв та мережових інформаційних технологій, що визначають сучасний спосіб обробки та передачі даних. Водночас експерти прогнозують стрімке зростання споживання енергоресурсів на рівні 10–15 % протягом наступного десятиліття, що підсилює потребу в енергоощадних рішеннях та переході до відновлюваних джерел енергії. Паралельно з поглибленням глобальних екологічних проблем та неминучим виснаженням викопних ресурсів людство гостро відчуває необхідність у технологіях енергетичної автономності та стабільності.

Одним із найперспективніших напрямів стало використання сонячної енергетики. Фотоелементи забезпечують пряме перетворення світлового випромінювання в електричний струм, мають модульну будову й дозволяють застосовувати концентроване сонячне випромінювання для підвищення ефективності. Проте традиційні напівпровідникові матеріали часто характеризуються високою вартістю виготовлення та екологічною токсичністю процесів виробництва.

У цій дипломній роботі центральним об'єктом дослідження є тонкі плівки кобальт-фталоціаніну (CoPc). Металофталоціаніни - це клас органічних напівпровідників, що відзначаються високою термічною та хімічною стабільністю, а також можливістю осадження дуже тонких і однорідних шарів різними методами (сублімація, спрей, спін-коутинг). Зокрема, кобальт-фталоціанін вирізняється оптимальним положенням рівня валентної зони (HOMO) для організації ефективного вхідного (hole injection) шару в багатошарових фотоелементах.

Фотоелектричні властивості CoPc обслідуються в діапазоні довжин хвиль 500–800 нм, що охоплює значну частину сонячного спектра. Товщиною близько 5–7 нм плівки CoPc мають мало дефектів і сприяють рівномірному розподілу

електричних полів у структурі фотоелемента . Вони покращують узгодження енергетичних рівнів між активним шаром і електродами, що зменшує втрати на рекомбінацію носіїв заряду і підвищує короткозамкнений струм (J_{sc}), напругу розімкнутого кола (V_{oc}) та FF.

Крім того, завдяки підвищеній шунтовій провідності, впровадження CoPc-шару може збільшити загальну ефективність органічних сонячних елементів на 50–70 % в порівнянні зі стандартними конструкціями без такого буферного шару. CoPc також демонструє хорошу сумісність з іншими напівпровідниковими матеріалами, що відкриває широкі можливості оптимізації багатоінтерфейсних гетероструктур.

Таким чином, у роботі обґрунтовано вибір тонких плівок фталоціаніну кобальту як ключового компонента фотоелементу: поєднання високої стабільності, оптимальної енергетики та простоти виготовлення робить цей матеріал ефективним і перспективним для підвищення продуктивності гібридних та органічних сонячних елементів.

1. ФТАЛОЦИАНІН КОБАЛЬТУ

1.1 Що таке фталоціанін кобальту

Фталоціаніни (Phthalocyanines (Pcs)) – це високоспряжені і по суті планарні ароматичні макроцикли, що складаються з чотирьох іміноізоіндолінових ланок, містять 18 делокалізованих π -електронів. Вони вирізняються надзвичайною термічною та хімічною стабільністю, гнучкістю в координації різних метал-іонів та широким спектром оптичних і електронних властивостей. Така електронна делокалізація дозволяє Pcs демонструвати інтенсивні смуги поглинання в ближній інфрачервоній області електронного спектра, досягаючи дуже високих коефіцієнтів екстинкції ($\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), що супроводжується високими квантовими виходами флуоресценції, а також сприятливою окисно-відновною активністю і багатою електрохімією. Протягом останніх п'яти років увага дослідників була зосереджена на “зелених” методах синтезу, створенні гібридних композитів, інженерії молекул для підвищення селективності та активності, а також на інтеграції Pcs у нові електронні і фотонні пристрої, включно з перовскітними сонячними елементами, електрохімічними сенсорами і технологіями очистки води.

Фталоціаніни демонструють велику структурну гнучкість, існуючи як у вигляді вільних основ (без металів), так і у формі металевих комплексів, що містять близько 70 різних елементів у центральній порожнині, деякі з яких дозволяють структурну модуляцію шляхом функціоналізації метал-аксіальними лігандами. Крім того, значна кількість замісників може бути включена до фталоціанінового ядра в положеннях, позначених як α (непериферичні) та β (периферичні), що дозволяє створювати бажані електронні та/або солубілізуючі властивості, залежно від застосування.

Окрім їхніх абсорбційних властивостей, багато інших визнаних властивостей виникли в результаті отримання фталоціанінів, що дозволяє вважати ці макроцикли провідними хімічними сполуками, що застосовуються в кількох технологіях протягом багатьох років, зокрема як каталізатори, сенсори, тонкі

плівки , рідкі кристали , напівпровідники , текстильні барвники, світлозбиральні барвники в сонячних елементах/органічній фотоелектричній системі, поглиначі в нелінійній оптиці, фотокаталізатори, фотосенсибілізатори у фототерапії, фотосенсибілізатори для фотодинамічної інактивації бактерій та як контрастні речовини в медичній візуалізації.

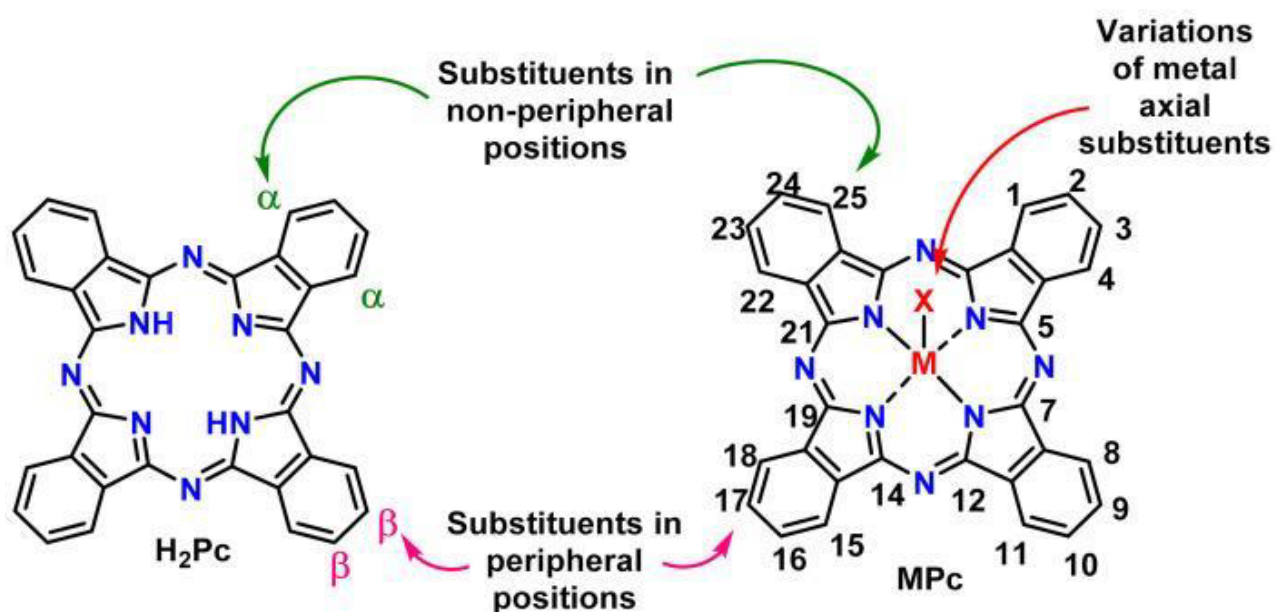


Рис. 1.1 Загальна структура безметалевого фталоціаніну (ліворуч) та металофталоціанінового комплексу (праворуч), зі схематичним зображенням можливих місць структурної модуляції та нумерацією кілець.[1]

Фталоціанін кобальту (CoPc) є надзвичайно багатофункціональним матеріалом, який завдяки своїй макроциклічній структурі, високій термічній й хімічній стабільності, а також можливості тонкого електронного налаштування, знаходить застосування в найрізноманітніших галузях науки і техніки. Його популярність обумовлена доступністю кобальту як недорогого металу, широким діапазоном оптичних та електрохімічних властивостей, а також здатністю до функціоналізації периферійних груп для покращення селективності й активності. Сучасні дослідження зосереджені на впровадженні CoPc у каталіз енергетичних реакцій (зокрема ORR і CO₂RR), сенсори високої чутливості, органічну

електроніку, фотодинамічну терапію, а також створення гібридних нанокомпозитів з графеном, вуглецевими нанотрубками та COF-структурами.

З багатьох застосувань, знайдених для фталоціанінів протягом багатьох десятиліть після їх відкриття, останні роки спостерігали суттєве зростання застосувань фталоціанінів, особливо тих, що спираються на їхні чудові фотофізичні властивості, а також на розвиток технологічних інструментів, що дозволило використовувати фталоціаніни в кількох передових технологіях, зокрема у фотонних застосуваннях. Властиві фотовластивості фталоціанінів дозволили цій родині тетрапірольних макроциклів стати визначними молекулами, демонструючи, як «стара» сполука все ще може демонструвати новаторське застосування.[1]

Фталоціанін кобальту (CoPc) є одним з найбільш вивчених органічних матеріалів завдяки своїм чудовим оптоелектричним властивостям, хімічній та термічній стабільності. В основі це макроциклічна координаційна сполука, у якій центральний іон Co(II) зв'язаний із плоским ароматичним 18- π -електронним кільцем, утвореним чотирма ізоіндіольними фрагментами через азамінові містки.



Рис. 1.2 Молекула фталоціаніну кобальту (CoPc)[2]

Фталоціаніни є одними з найкращих хімічних речовин, що мають широке застосування в електрокаталізі, електрохімічних сенсорах, електрохромізмі, фотодинамічній терапії, фотоелектричних елементах, фотосенсибілізуючих рідкокристалічних матеріалах та каталізаторах завдяки своїй високій стабільності та хорошим спектральним характеристикам.

Фталоціаніни можуть індиферентно зв'язуватися з різноманітними аналітами через координаційні взаємодії з центральним металом, водневі зв'язки та сили Ван-дер-Ваальса. Вони дуже добре підходять для включення в електрохімічні сенсори завдяки своїй значній хімічній і термічній стабільності. Крім того, можливість включення до 70 різних атомів металів у кільця та можливість варіювати замісники бічного ланцюга призводять до утворення унікальних та ефективних тонких плівок з різним ступенем стабільності, селективності та чутливості.[2]

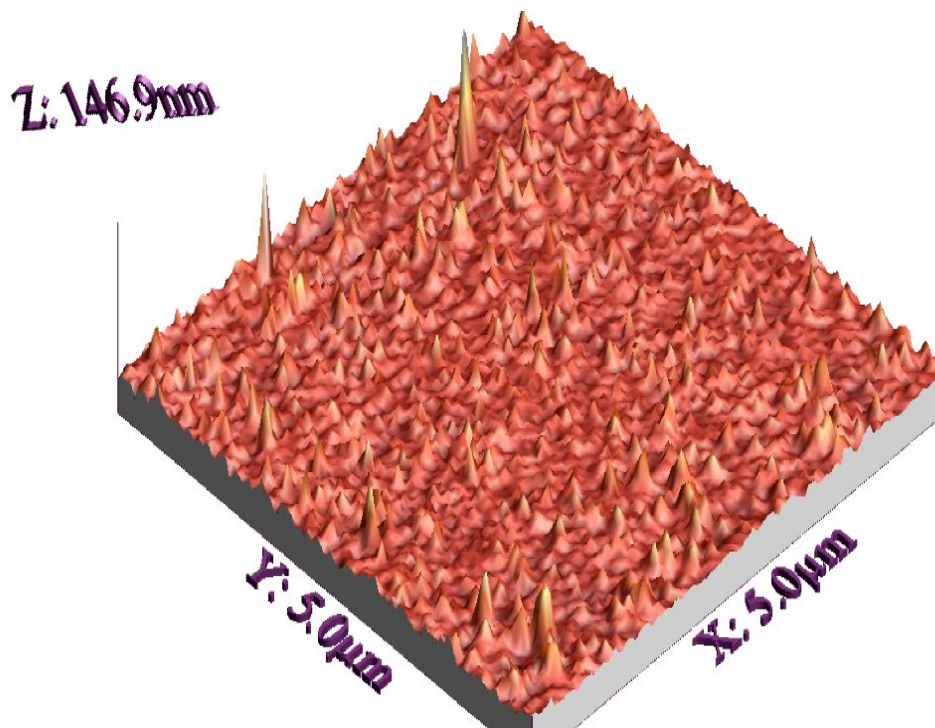


Рис. 1.3 АСМ зображення тонкої плівки фталоціаніну кобальту товщиною 100 нм[2]

CoPc синтезують конденсацією фталонітрилів (або відповідних диціанобензолових прекурсорів) з Co-солями ($\text{Cl}_2 \cdot \text{Co}$, ацетат Co) при нагріванні та лужному каталізі. Наприклад, стереоселективний синтез сульфонованих CoPc 1-й групи отримують із 4-сульфоталевої кислоти, хлориду кобальту, сечовини і каталізатора (DBU)[2]. Цей «мокрый» метод дозволяє одержати розчинні замісні похідні. Для отримання чистих тонкоплівок CoPc часто використовують термічне випаровування у вакуумі (плівки CoPc наносять на підкладки зі швидкістю $\sim 0.3 \text{ Å/s}$ до товщини $\sim 6 \text{ нм}$)[4]. Також можуть застосовувати газофазне відкладання (CVD/MOCVD) або методи хімічного відрощування наноструктур.

1.1.1 Методи вивчення CoPc:

Спектроскопія: Основні методи – УФ-видима спектроскопія (UV-Vis), інфрачервона (ІЧ), раманівська (Raman). УФ-Vis реєструє дві характерні смуги: Q-смугу в червоному/ближчому ІЧ діапазоні ($\sim 600\text{--}700 \text{ нм}$) та (В)-смугу у ультрафіолетовій зоні ($\sim 320\text{--}370 \text{ нм}$)[3]. За цими смугами визначають

конформацію та агрегацію CoPc (див. нижче). ІЧ-спектри дають сигнали піразольних C–N та C–H груп, що підтверджують будову макроциклу; піки CN- або SO₃ груп фіксують наявність замісників. Наприклад, для новосинтезованих похідних CoPc ІЧ- та UV-Vis-спектри збігалися з розрахунковими характеристиками молекул[3]. Електронна парамагнітна резонансна (EPR/ESR) спектроскопія використовується для дослідження стану Co(II) (CoPc – парамагнітний центр). Фотоелектронна спектроскопія (XPS) визначає хімічні стани Co та елементний склад поверхні.

Електрохімічні методи: Циклічна вольтамперометрія (CV) і імпедансометрія дають інформацію про чергові окисно-відновні переходи Co(II)↔Co(I) у макроциклі. CoPc використовують як електрокаталізатор (напр. для відновлення CO₂), тому записують вольтамперограми і фіксують потенціали максимумів струму. Крім того, для сенсорних досліджень застосовують хеморезистивний режим: вимірюють зміну провідності тонкоплівки при взаємодії зі специфічними газами або парами.

Мікроскопія та дифрактометрія: Морфологію плівок CoPc вивчають за допомогою сканувальної (SEM), трансмісійної (TEM) електронної мікроскопії та атомно-силової (AFM). Рентгенівська дифрактометрія (XRD) визначає кристалічну структуру та поліформи CoPc. Наприклад, для інтерпретації дифраграм тонких плівок автори спочатку отримали структури кристалів CoPcCl₄ та FePcCl₄[5]. Склад і стан елементів у гібридних плівках перевіряють методами XPS та ICP-AES[6].

1.2 Різновиди фталоціанину кобальту

CoPc існує в кількох поліморфних модифікаціях, серед яких найбільш вивчені α- і β-фази. У β-формі молекули у кристалічній решітці укладені більш щільно і вона є термодинамічно стабільнішою, тоді як α-форма (метастабільна) зазвичай утворюється у тонких плівках при низькотемпературному осадженні і має дещо інший кут укладання молекул[8]. Ці фази можна диференціювати, наприклад, за раманівськими модами: гомосиметричні (A_{1g}) й асиметричні (B_{1g}) коливання

змінюються при переході між α - і β -формами[8]. За допомогою термічної обробки (нагріву до $\sim 200^\circ\text{C}$) метастабільна α -фаза зазвичай переходить у більш впорядковану β -форму[8].

CoPc – тверда речовина кристалічної структури (α - чи β -фаза), яка легко сублімується та кристалізується, що дозволяє отримувати чисті відтінки матеріалу. Він має високі температури плавлення/сублімації (~ 400 – 550°C у вакуумі) і витримує нагрівання у повітрі до $\sim 400^\circ\text{C}$ без розкладання. У розчинах органічних розчинників (наприклад, DMF, концентрована H_2SO_4 , NMP) нерозчинний без домішок чи розпушувачів, що ускладнює його обробку в рідкій фазі, але фарбники-аналоги (сульфовані чи комплексоутворені з лужними йонами) добре розчинні. CoPc має порівняно низьку електропровідність; як напівпровідник він проявляє р-типову провідність за звичайних умов. Тонкоплівкові зразки CoPc на підкладці виявляють рухливість носіїв (в OTFT) від 0.01 до $1\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, залежно від вирощування (за деякими даними – до сотень $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при ретельному відпалі)[9].

Молекулярний CoPc є парамагнітним (Co(II) , $S=3/2$) зі слабким монодоменим магнетизмом при кімнатній температурі. Проте в α -фазі тонких плівок або кристалів він проявляє кооперативне антимагнітне впорядкування при високих температурах (до $\sim 210\text{ K}$)[10], що пояснюється сильним обмінним спілкуванням між спінами сусідніх молекул через спільні π -орбіталі. Фізичні властивості CoPc (колір, магнетизм, електропровідність) тісно залежать від кристалографічної фази та умов підготовки.

Крім чистого CoPc, існують численні функціоналізовані похідні. Так, можна заміщати гідрогени периферичних бензолових кілець фталоціаніну різними групами – алкільними, ароамінними, карбоксильними, сульфонатними тощо – щоб змінити розчинність і електронні властивості. Наприклад, тетра-трет-бутиламінні похідні $\text{CoPc}(\text{tBu})_4$ синтезують реакцією 4-трет-бутилфталонітрилу з CoCl_2 у гліколі при 190°C [5]. У роботі Klyamer et al. (2023) досліджено CoPcR_4 з $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{tBu}$; заміщення флуором або хлором у периферичних положеннях показує вплив

на кристалічну структуру та чутливість плівок до NO[5]. Фторвмісні замісники (наприклад, гексафтороїзопропанольні групи) покращують розчинність CoPc та надають йому сильніших електронозахоплювальних властивостей[5]. Також відомі водорозчинні похідні – наприклад, тетрасульфонатний CoPc (CoPcTs), тетракарбоксилатні та амінопохідні CoPc, які використовують у сенсорах і біомедичних додатках. Осаження нових органічних груп в оксидні та аксіальні положення (через залишкові ланцюги або введення аксіальних лігандів) може істотно змінювати оптичні спектри й енергетичну структуру CoPc[11]. У цілому широкі можливості функціоналізації CoPc (заміна металу, введення бокових груп) дозволяють тонко налаштовувати його електронно-оптичні властивості для специфічних застосувань[2].

Кобальт фталоціанін проявляє поліморфізм – існує щонайменше дві основні кристалічні форми, так звані α - та β -фази. У α -CoPc молекули макроциклів упаковані «кофаціально» із великим кутом зсуву $\phi \approx 65.8^\circ$, тоді як β -CoPc – «зміщеним» упакуванням з $\phi \approx 42.9^\circ$ [10]. Ці поліморфні форми мають подібні оптичні спектри (Q-пік ≈ 670 нм), але суттєво відрізняються кристалографічними параметрами і міжмолекулярними взаємодіями. Зокрема, α -CoPc, який може формуватися у вигляді тонких плівок або порошків при відпаровуванні, демонструє винятково сильне антимагнітне сполучення між сусідніми спінами Co(II) ($J/k_B \approx 80\text{--}100$ K)[10]. У β -CoPc (термодинамічно стабільна форма) такої сильної взаємодії немає. Обидві форми мають темно-зелений/синій колір, але α -CoPc специфічно використовується в органічній електроніці через впорядковане стакінг-упакування, тоді як β -CoPc переважно застосовують як барвник і пігмент у промисловості.

Окрім поліморфів, існують різні заміщені похідні CoPc. Наприклад, сульфовані (розчинні у воді) комплекси $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_n$ широко відомі як реактивні барвники (синтетичні барвники Direct Blue, Vat Blue). Один з них – CoPc tetrasulfonate (для Direct Blue 86, Acid Blue 249) – використовується для фарбування текстилю. Фторовані похідні (CoPcF_{16}) мають підвищену хімічну стійкість і

змінену електронну структуру, часто застосовуються в електрокаталізі та нанокompозитах. Карбонові форми (CoPc-COOH) з введенням карбоксильних груп підвищують розчинність і біоактивність; наприклад, їх розглядають для фотодинамічної терапії (ПДТ) раку. Також досліджуються похідні з алкільними або арильними замісниками для модифікації солюбільності та оптичних властивостей. Ці похідні можуть відрізнятися розчинністю (гідрофільні vs гідрофобні), стабільністю, спектральними зсувами (часто із батохромним чи гипсохромним зсувом полос поглинання) і специфічними функціональними застосуваннями.

1.3 Електричні та оптичні властивості

CoPc є органічним напівпровідником р-типу. Це підтверджується термоелектричними вимірюваннями: так, тонкі плівки CoPc при кімнатній температурі виявилися р-напівпровідником[12]. Його власна провідність порівняно невелика ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-5} С/м), але вона зростає при легуванні (додаванні донорних або акцепторних домішок). Наприклад, йодування підвищує провідність CoPc за рахунок утворення координаційних комплексів CoPc–I₃[–], що зближує рівні Фермі з валентною зоною.

CoPc активно застосовують у органічній електроніці як напівпровідниковий шар. Його плівки напилюють для виготовлення органічних польових транзисторів (OFET) та сонячних елементів. Так, у роботах показано, що тонкоплівкові плівки CoPc (аналогічно CuPc) товщиною ≈ 6 нм можуть служити напівпровідниковими каналами в OFET структурах[4]. Пропускна здатність CoPc OFET залежить від чистоти кристалів та орієнтації молекул, мобільність носіїв у його плівках може досягати одиниць см²/В·с (за сприятливого росту).

CoPc широко використовується в газових сенсорах. У хеморезистивних датчиках при взаємодії з цільовими молекулами змінюється провідність тонкоплівки. Було показано, що композити Au/CoPc з функціоналізованими Au-наночастинками значно підвищують чутливість до NH₃ та NO. Зокрема, зростання вмісту золота підвищувало сенсорну відповідь до NH₃ у 2–3,3 раза та до NO – у 16

разів порівняно з чистим CoPc[6]. Датчики на основі CoPc можуть реєструвати низькі концентрації газів: наприклад, плівка CoPcCl₄ показала межу виявлення NO ≈ 7 ppb[5]. Відомі також сенсорні структури на основі CoPc зі специфічними пористими носіями та полімерними матрицями, що дозволяють гнучко налаштовувати чутливість.

Кобальт у CoPc здебільшого перебуває в окисненні +2 і з чотирьома донорно-акцепторними зв'язками до N макроциклу формується майже квадратний план (тип coord. SP-4). Однак Co(II) у CoPc здатний приєднувати аксіальні ліганди (L) до вузьких координаційних посадок уздовж осі Co-N. Так, утворюються п'ятивалентні комплекси CoPcL, де Co стає 5-координаційним; типові ліганди – піридини, аміни, CN⁻, O₂ тощо. Така координація змінює енергетику d-орбіталей кобальту, що важливо в каталізі (приклад – підвищена активність CO₂-редукції при аксіальній координації органічних амінів). CoPc також може окиснюватися до Co(III) сполук, утворюючи стабільні йони [CoPc]⁺ чи [CoPcL₂]⁺ з межею наводження. У водних та кислому середовищах CoPc притягує кисень (утворюючи супероксидні комплекси) та легко змінює свою валентність. Таким чином, центральний Co в CoPc виступає зазвичай як молекулярний комплексіон-функціонал: він бере участь у координаційному оточенні (зв'язує ліганди), змінює ступінь окиснення і дає каталізаторні властивості (Стабілізація активних форм). Ці особливості мають вирішальне значення для застосувань CoPc у хімічних датчиках та каталізаторах.

CoPc має типовий спектр поглинання, характерний для фталоціанінів: сильну Q-смугу у видимому/ближньому інфрачервоному діапазоні та Soret(B)-смугу в ультрафіолеті. Як зазначають Мацуї та співавт., у заміщених металофталоціанінів Q-смуга спостерігається між 650 і 690 нм, а Soret – між 320 і 370 нм[3]. Для невмісного CoPc Q-смуга лежить близько 600 нм. Введення замісників (особливо донорних чи електронегативних груп) викликає червонувате зміщення Q-смуги. Так, у ряді тетразаміщених CoPc спостерігають $\lambda_{Q} \approx 665\text{--}688$ нм[3], що

на 50–80 нм довше, ніж у невмісного CoPc. Для надвеликих замісників (великі алкільні групи, полярні ліганди) Q-смуга може навіть зміститись до ~800–820 нм[3].

У розчинах CoPc здатність до агрегації суттєво впливає на спектр: чим більша концентрація чи агломерація молекул, тим синій зсув і розширення Q-смуги. Kwon et al. показали, що усі фталоціаніни мають характерну $\pi \rightarrow \pi^*$ Q-смугу ~600–700 нм, а у розчині мономер CoPc дає пікове поглинання ≈ 660 нм[13]. При агрегації (димери, стеки) ця смуга зміщується в синю сторону і може розширюватися[13]. Висока агрегація призводить до появи хвиль лише низької енергії (розсіяного світла) і «змивання» чіткої Q-смуги, тому її інтенсивність вже не росте пропорційно концентрації[13].

Фотолюмінесценція CoPc слабо виражена через присутність важкого параметагнітного центру Co(II), який неефективно дозволяє випромінюванню збуджених станів макроциклу. Для порівняння, метал-невміщені ZnPc флуоресціюють у ближньому ІЧ діапазоні. У CoPc домішування, трігерування світлом або розчинниками майже не викликають стабільної флуоресценції, оскільки основні релаксаційні процеси – нерадіаційні. Проте описане дослідження підтверджує, що збудження CoPc у розчині створює короткоживучі перехідні стани, що можна спостерігати у часового дозволу спектрів[14].

CoPc має типове ультрафіолетово-видиме поглинання, подібне до інших макроциклів: вузькі інтенсивні Q-банди у видимому (близько 670 нм) та широку ультрафіолетову B-банду (~300–350 нм). У порівнянні з H₂Pc, металокомплекси мають Q-банду трохи зсунуту і часто з меншою розщепленістю, але з подібною довжиною хвилі максимуму. Замісники на периферії можуть викликати батохромні (в довгих хвилях) або гіпсохромні (в коротких) зрушення. Наприклад, електронодонорні групи (алкіли, аміни) зазвичай викликають червоний зсув Q-піку.

В інфрачервоному (ІЧ) спектрі CoPc присутні чіткі полоски, пов'язані з валентними коливаннями C–H (ароматичні $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$), C=N ($\sim 1600\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$), C=C бензольних кілець ($\sim 1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) та вигином макроциклу ($\sim 1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$). При синтезі іон може залишатися імісгрупа (CN) від фталонітрилу, тому перевіркою повної реакції є зникнення смуги CN ($\sim 2220\text{ cm}^{-1}$).

Електронно-парамагнітний резонанс (ЕПР) фіксує наявність парамагнетизму Co(II) d^7 . У CoPc спостерігають сигнал $g \approx 2.2$ з характерними гіпернабатенками від атомів N (азотова пружність). Структура ЕПР-спектра може змінюватися залежно від середовища (розчинник, додаток аксіального ліганду), але факт: вільний Co(II) проявляє $S=3/2$, тому при низьких температурах сигнал може бути складним. При координації аксіальних лігандів або окисненні до Co(III) ЕПР-сигнал зникає (Co(III) d^6 – діамагнетик).

У застосуваннях для збирання світла, Pc займають чільне місце, діючи, по-перше, як антени, оскільки вони дуже ефективно поглинають світло у видимій області сонячного спектру, а по-друге, після фотозбудження вони діють як донор електронів для акцепторного фрагмента. Pc також є хорошими органічними напівпровідниковими хромофорами, демонструючи тривалу фотовідповідь у діапазоні 600–800 нм, де потік фотонів максимальний, додатково демонструючи високу рухливість носіїв заряду та помітні довжини дифузії екситонів.

CoPc широко використовується як медіатор в електронних пристроях та для створення електрохімічних сенсорів завдяки своїм електронним, каталітичним та напівпровідниковим властивостям; крім того, його можна закріплювати на катіонних субстратах за допомогою простих процесів адсорбції. Крім того, багата окисно-відновна хімія CoPc та його висока здатність транспортувати електрони, що призводить до його видатної електрокаталітичної активності для різних хімічних речовин, дали йому ширше застосування у виготовленні сенсорів.

CoPc використовують як шар у OLED, OPV, OFET та сенсорах, що свідчить про його p-типову поведінку[15]. При цьому питома провідність CoPc є порівняно

низькою; за даними літератури, SCLC-рухливість дірок у тонких плівках CoPc становить приблизно $10^{(-5)}\text{--}10^{(-4)} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ (наприклад, $\sim 4 \times 10^{(-5)} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при кімнатній температурі)[15]. Ця рухливість активується зростанням температури (активаційна енергія $\sim 1,18 \text{ меВ}$)[15]. Більш високі значення рухливості ($\sim 10^{(-4)} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) спостерігаються при термічній обробці чи при підвищенні T , що покращує кристалічну впорядкованість.

CoPc має типовий оптичний спектр поглинання: у видимому діапазоні є так звана Q-смуга ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи макроциклу, близько 600–700 нм) і у близькому УФ – В-смуга (заборонені $d \rightarrow \pi^*$ переходи за участі центрального металу)[15]. Експериментальні дані показують, що поглинання плівок CoPc охоплює весь УФ–видимий діапазон з максимумами у цих зонах[15]. За законами Таука, можна оцінити оптичну ширину забороненої зони $\sim 2 \text{ еВ}$ (з огляду на положення Q-смуги). Фотолюмінесценція у CoPc дуже слабка – центри Co(II) зазвичай ефективно глушать випромінювання, тому яскравої люмінесценції не спостерігають. Висока фоточутливість CoPc проявляється в його здатності генерувати фотострум під видимим освітленням і використовуватися в фотодетекторах та органічних сонячних елементах (як було показано для різних CoPc-композитів)[15].

Властивості плівок CoPc сильно залежать від морфології і умов нанесення. Плівки, осаджені з пари (термічною вакуумною евапорацією), зазвичай мають поліморфні домішки і грубу морфологію з кристалічними зернами розміром десятків-нм; наприклад, дослідження показують середньостатистичну висоту нерівностей $\sim 5\text{--}6 \text{ нм}$ [15]. Низькотемпературне осадження часто дає α -фазу, тоді як термічна обробка ($>200 \text{ }^\circ\text{C}$) переводить плівку у стабільну β -фазу з більш впорядкованою структурою[8]. Ці зміни супроводжуються підвищенням рухливості носіїв (менше бар'єрів на межах зерен) та зсувами оптичних смуг. Наприклад, після відпалу спостерігають перехід у єдину β -фазу[8] і появу чіткіших спектральних смуг. Спосіб осадження (спін-котування, електронно-променеве випаровування, Langmuir–Blodgett тощо) також впливає на орієнтацію молекул і

плівкову провідність. Тому електричні і оптичні параметри CoPc можуть варіюватися в залежності від умов виготовлення: товщини плівки, підкладки, температури під час осадження і пост-нагрівання.

1.4 Вплив температури

Спектри поглинання тонких плівок фталоціаніну кобальту наведені на рис. 1.4 Напруга розтягування, що виникає через обмеження, накладені температурою підкладки, може вплинути на електронну структуру і, таким чином, призвести до появи нових спектрів поглинання. Виявлено, що оптична ширина забороненої зони для осадженої тонкої плівки збільшується при кристалізації. Центральний атом металу фталоціанінів впливає на оптичний спектр поглинання. Поглинання зміщується в бік більших довжин хвиль при підвищенні температури осадження. В α -фазі тонких плівок CoPc (отриманих при 303K) спостерігаються два максимуми поглинання в смузі Q з довжинами хвиль 610 нм і 678 нм. Ці два розділені на 68 нм, як показано на рисунку 1.4.

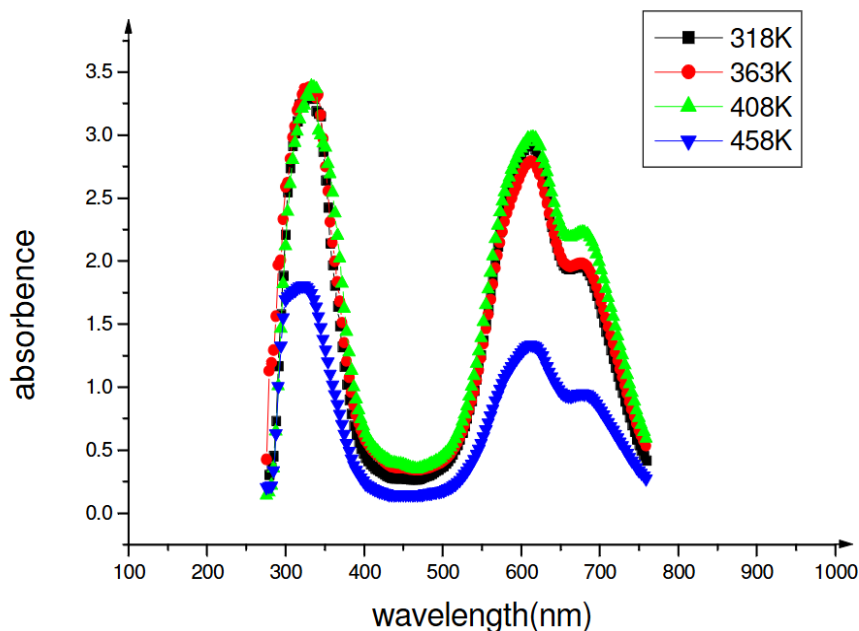


Рис. 1.4 Спектри поглинання тонких плівок фталоціаніну кобальту, осаджених при температурах 318, 363, 408 і 458K[7]

Інтенсивність вищого енергетичного піку більша за інтенсивність другого піку. Така поведінка відображає типові особливості α -фази CoPc. Зі збільшенням температури підкладки до 458K пік вищої енергії дещо зміщується в бік більшої довжини хвилі, а його інтенсивність поступово зменшується. При збільшенні температури підкладки з 318K до 458K, спостережуваний пік, розташований при 678nm, залишається там без зсуву, але інтенсивність піку зменшується. Цей результат пояснюється активністю фазових перетворень і добре узгоджується з попередніми спостереженнями спектральної зміни від α до β -фази при термообробці при температурі близько 300°C. Спектр поглинання показує різке збільшення поглинання на довжині хвилі, близькій до краю поглинання порогової довжини хвилі спектра поглинання, енергія, що відповідає цій довжині, визначає ширину забороненої зони напівпровідникового матеріалу. Спостерігається, що енергія забороненої зони майже не змінюється при зміні температури підкладки.

Скануючі електронні мікрофотографії тонких плівок, осаджених при 303, 363 і 458K, показані на рис. 1.5, 1.6 і 1.7. Виявлено, що ріст плівок відбувається перпендикулярно до поверхні підкладки. Виявлено, що морфологія плівок змінюється при підвищенні температури підкладки. При низькій температурі підкладки (303K) спостерігається дрібнозерниста і гладка морфологія. Полікристалічна природа термічно осадженого α -CoPc підтверджується електронними мікрофотографіями. При підвищенні температури підкладки до 363K спостерігається розміру зерен. При підвищенні температури підкладки до 458K були виявлені голкоподібні зерна, які з'єднані між собою, ріст яких паралельний поверхні підкладки. Виявлено, що розміри деяких зерен зменшуються при 458K. Зменшення зерен може бути пов'язане або з частковою ресублімацією, або з рекристалізацією, або з фазовим перетворенням від α до β . Вісь укладання зерен при 458K паралельна поверхні підкладки, як і в попередніх спостереженнях. Розмір зерен виміряно з мікрофотографій.

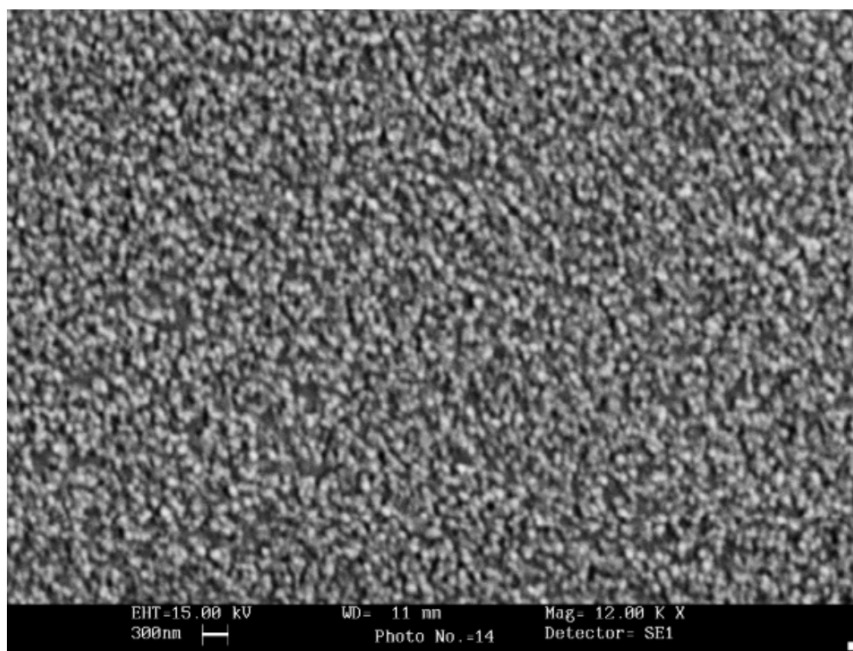


Рис. 1.5 Скануюча електронна мікрофотографія тонкої плівки CoPc на скляній підкладці, осадженої при 303K[7]

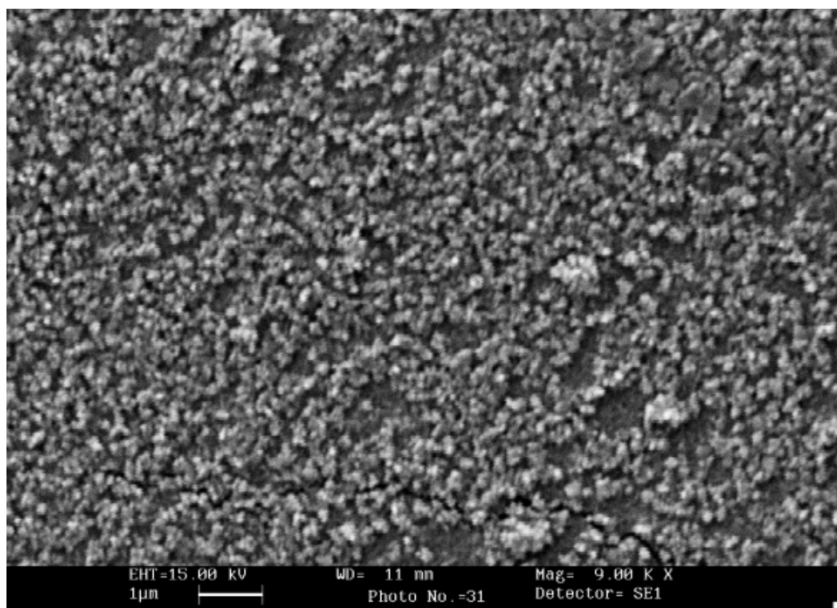


Рис. 1.6 Растрова електронна мікрофотографія тонкої плівки CoPc на скляній підкладці, осадженої при 363K[7]

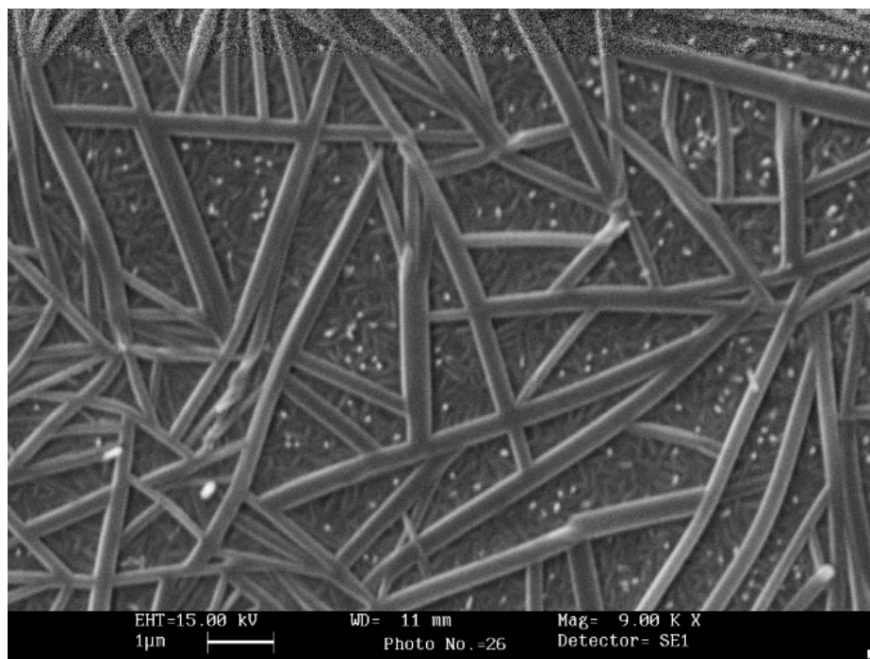


Рис. 1.7 Скануюча електронна мікрофотографія тонкої плівки CoPc на скляних підкладках, осаджених при 458K[7]

Найгладша плівка, отримана при низькій температурі підкладки, була аморфною. Кристалічна морфологія і молекулярна орієнтація змінюються залежно від температури підкладки. Дого та ін. спостерігали, що кристалічність тонких плівок CuPc зростає з підвищенням температури підкладки. Середній розмір зерен збільшується з підвищенням температури. Газова чутливість залежить як від параметрів матеріалу, таких як кристалічна фаза матеріалу, так і від параметрів плівки, таких топографія поверхні плівки. Розмір зерен впливає на ширину забороненої зони, рівні пасток і енергію активації.[7]

1.5 Приклади використання фталоціаніну кобальту

1.5.1 Сенсорика та органічна електроніка

Електрохімічні сенсори на основі CoPc показали високу чутливість і селективність до важких металів (наприклад, Pb^{2+}) завдяки стабільній адсорбції іонів на макроциклічному ядрі[16]. Гнучкі газові сенсори, створені із лазерно-індукованого графену, мультивальнітних вуглецевих нанотрубок і CoPc,

демонструють відмінне розрізнення метанолу при кімнатній температурі[17]. Оглядові статті підкреслюють, що МРс–сенсори (Metal Phthalocyanines) є ключовими компонентами сучасних екологічних та біомедичних діагностичних приладів завдяки їхній довговічності та високій електрокаталітичній активності [18].

Кобальт фталоціанін використовується як активний шар сенсорів завдяки своїм напівпровідниковим і каталітичним властивостям. СоРс і його композити з наноматеріалами (наприклад, вуглецевими нанотрубками) активно застосовуються в електрохімічних сенсорах для визначення різних аналітів[2]. Наприклад, СоРс-MWCNT нанокомпозити демонструють покращену чутливість та селективність при детекції органічних сполук (урова кислотність, глюкоза, амінокислоти тощо) завдяки швидкому переносу електронів і каталізаторній активності центрального Со[2]. Також СоРс плівки використовують у хімічних газових сенсорах. Покриття СоРс на кремнієвих чутливих поверхнях забезпечує реакційну взаємодію з газами: наприклад, платино-декоровані СоРс-плівки виявилися ефективними сенсорами аміаку та NO₂[6]. У гетероструктурах Au/СоРс присутність золота підсилює відгук на NH₃ та NO, досягаючи меж детекції 0.1 ppm (NH₃) і 4 ppb (NO)[6]. Ультратматмосферні чутливі елементи на основі СоРс також показали ефективність в аналізі повітря хворих, оскільки детектують специфічні гази дихання. Переваги СоРс-сенсорів – стабільність, відсутність фотоблиску і можливість роботи в широкому діапазоні температур. Крім того, електрохімічні датчики на базі СоРс (у поєднанні з графеном, CNT) застосовують для реєстрації біомаркерів, пестицидів, важких металів тощо[2].

СоРс використовується як р-типовий напівпровідник у органічних світлодіодах (OLED) для підвищення ефективності інжекції дірок і зниження робочої напруги. У органічних сонячних елементах СоРс-тонкі плівки слугують буферними шарами для оптимізації енергетичних рівнів гетероякорів, що покращує збір фотоелектронів [19]. Крім того, СоРс із різними периферійними замісниками

досліджується для підвищення ефективності та стабільності органічних фотовольтаїчних пристроїв [20].

1.5.2 Медицина та оптоелектроніка

Фталоціаніни застосовуються в медицині як фотоактивні барвники для фотодинамічної терапії (ФДТ). СоРс-сполуки, особливо їх заміщені аналоги, під впливом світла утворюють реактивні форми кисню, які руйнують патологічні клітини. Незаміщений СоРс має слабку флуоресценцію, тоді як його похідні з карбоксильними або сульфонатними групами ефективно накопичуються в пухлинній тканині. Останні дослідження показали, що водорозчинні похідні СоРс (наприклад, СоРс з карбоксигрупами) є перспективними фоточутливими агентами [21].

Крім того, СоРс вже використовували для створення антибактеріальних і протигрибкових препаратів. Зокрема, гібридні біополімери на основі хітозану та моно-карбоксильованого СоРс виявили значний антимікробний ефект проти грампозитивних і грамнегативних бактерій, а також грибів [21]. Ці результати свідчать про потенціал СоРс-композитів у виробництві медичних покриттів та систем доставки ліків (фармтранспортерів) [21]. Також досліджують використання СоРс як біосенсорів (електрохімічних імплантатів) завдяки їхній біосумісності та високій електрокаталітичній активності.

Кобальт фталоціанін є важливою компонентною в органічних електронних пристроях. Фталоціаніни загалом – стабільні маленькі молекули з π -кон'югованою системою, які широко використовують у сонячних елементах, OLED-дисплеях та органічних транзисторах[10]. СоРс служить напівпровідниковим шаром в органічних FET: на гнучких підкладках тонкі плівки СоРс можуть демонструвати значну рухливість носіїв (до десятків $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ при оптимальних умовах) і забезпечувати стабільну роботу транзисторів. Крім того, СоРс використовується як поглинальний шар в органічних сонячних елементах. Завдяки сильному поглинанню у червоній області та н-допуючій ролі СоРс, його інколи комбінують

з р-типовими матеріалами (напр., полімерами), отримуючи високоефективні гетероструктури.

Останнім часом фталоціаніни привертають увагу у сфері спітроніки – завдяки наявності динамічного спіна Co(II) і відомим магнітним властивостям CoPc . Дослідження показали, що тонкі плівки CoPc мають сильне магнітне спілкування (антиферомагнетизм), а окремі молекули CoPc можна використовувати для зчитування спіну[10]. Це відкриває перспективу використання CoPc у запам'ятовуючих пристроях нового покоління. Також CoPc експлуатують у фотодетекторах і лазерах як термостабільний флуоресцентний матеріал, де його електронні властивості змінюються під дією оптичного поля.

1.5.3 Каталіз та інші сфери застосування

CoPc проявляє високу каталізаторну активність у різноманітних хімічних реакціях. Особливо вивчаються його електрокаталітичні властивості: CoPc ефективний для реакцій відновлення CO_2 ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$, метанол) та реакції виділення водню (HER), а також для перетворення O_2 (в ORR) при паливних елементах. Координований Co(II) в CoPc може приймати участь у передачі електронів при редокс-реакціях, а присутність електронакцепторних замісників або аксіальних лігандів значно підвищує активність. Прикладом є «Merox» процес – окисне очищення ціанідних стоків. У цьому процесі водорозчинний сульфатований CoPc на вуглецевому носії діє як каталізатор окиснення CN^- повітряним киснем. Інші приклади: окиснення H_2S , деградація органічних забруднювачів у присутності CoPc у фотокаталізі, а також епоксидування алкенів чи окислення спиртів ($\text{CoPc} + \text{O}_2$ /пероксид) для синтезу хімікатів. Таким чином, CoPc є біоміметичним каталітичним центром: він імітує активні місця деяких ферментів (пероксидаз) і використовується в каталізаторах процесів очищення середовища і синтезу органіки.

Окрім наведених, CoPc застосовується в інших галузях. Як пігмент і структурний барвник він входить до складу синіх і зелених фарб (зокрема, печатне

чорнило, пластикові мастила), завдяки яскравому забарвленню та довговічності. Derivatives CoPc (наприклад, пербром- або перхлорфталоціаніни) дають відтінки зеленого/жовтого. CoPc використовується у виробництві CD/DVD (активний шар для лазерного запису), завдяки великій термостабільності і незвичному спектральному поглинанню. Крім того, CoPc-дисульфосфат і подібні йони застосовують у мікробіології як середовище (стимулятори росту водоростей) та індикатори деяких реакцій (через зміну кольору при редокс-процесах). Не менш важливим є застосування CoPc у наукомістких технологіях: нанотехнології (CoPc-наночастинки, самозбірні структури) та друкованій електроніці (паперові транзистори, гнучкі датчики), де CoPc може бути нанесений методом офсетного друку або у вигляді розчинних прекурсорів. Також обговорюються можливості застосування CoPc у якості середовища для зберігання енергії (redox-флуїди в акумуляторах), оскільки його окисно-відновні потенціали стабільні і відтворювані.

Висновки до першого розділу

Узагальнюючи, фталоціанін кобальту (CoPc) являє собою вишукано спроектований макроциклічний комплекс, який поєднує в собі виняткову термічну та хімічну стабільність із широкими можливостями електронного та оптичного налаштування. Завдяки планарній π -кон'югованій структурі та здатності центрального Co(II) до аксіального зв'язування лігандів, CoPc демонструє характерні УФ-спектри та ІЧ-спектри, сильні Q- та S-смужки, а також багату електрохімію, що робить його привабливим для фундаментальних досліджень та практичних застосувань.

Кристалічна поліморфія (α - і β -фази) і гнучкість функціоналізації периферійних замісників дозволяють тонко керувати морфологією тонких плівок, розміром кристалів та міжмолекулярними взаємодіями. Це визначає плівкові властивості – провідність, рухливість носіїв заряду та магнітну поведінку і впливає на ефективність матеріалу в органічній електроніці.

Практична цінність CoPc обумовлена також його роллю в нанокompозитах (з графеном, CNT), де він підсилює чутливість і селективність електрохімічних і газових сенсорів, а в медичних і фотодинамічних застосуваннях – генерує активні форми кисню чи виступає як контрастна речовина. Широкий спектр застосувань – від барвників і пігментів до запам'ятовуючих спінтронних пристроїв та використанні в окисно-відновних реакціях – підкреслює універсальність та перспективність CoPc як матеріалу «світового рівня».

Таким чином, фталоціанін кобальту поєднує фундаментальні наукові інтереси та технологічні виклики, будучи мостом між органічною хімією, матеріалознавством і прикладними галузями. Подальші дослідження, спрямовані на контроль поліморфії, функціоналізацію та інтеграцію в гібридні системи, відкриють нові шляхи підвищення ефективності та надійності CoPc-на основі пристроїв.

2. ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ

2.1 Загальне про пористий кремній

Пористий кремній (PS) – це форма кремнію, який містить нанометрові або мікрометрові пори, що надає йому надзвичайно велику поверхню відносно об'єму. Так, типовий PS має площу поверхні до сотень м^2 на кубічний сантиметр (порядку $500 \text{ м}^2/\text{см}^3$)[22]

Пористий кремній був вперше відкритий випадково в 1956 році Артуром Уліром-молодшим та Інгеборгом в лабораторії Белла в США. У той час Улір та Інгеборг розробляли методику полірування та формування поверхонь кремнію та германію. Однак було виявлено, що за певних умов на поверхні матеріалу утворюється сирий продукт у вигляді товстої чорної, червоної або коричневої плівки. На той час ці знахідки не отримали подальшого розвитку і були лише згадані в технічних нотатках лабораторії Bell's labs. [23].

Незважаючи на відкриття пористого кремнію в 1950-х роках, наукова спільнота не цікавилася пористим кремнієм до кінця 1980-х років. У той час Лі Канхем, працюючи в Defence Research Energy в Англії, припустив, що пористий кремній може демонструвати ефекти квантового утримання [23]. За інтуїцією послідували успішні лабораторні результати, опубліковані в 1990 році. В опублікованому експерименті було виявлено, що кремнієві пластини можуть випромінювати світло, якщо їх піддати електрохімічному та хімічному розчиненню.

Опублікований результат стимулював інтерес наукової спільноти до його нелінійних оптичних та електричних властивостей. Зростаючий інтерес проявлявся в кількості опублікованих робіт, що стосуються властивостей і потенційних застосувань пористого кремнію. У статті, опублікованій у 2000 році, було виявлено,

що кількість опублікованих робіт зростала експоненціально в період між 1991 і 1995 роками.

Завдяки високій хімічній реакційній здатності та швидкому окисленню, пористий кремній використовувався для ізоляції пристроїв. До кінця 1980-х років пористий кремній також використовувався для інших цілей, таких як реалізація підкладок SOI та формування буферного шару при епітаксійному зростанні складних напівпровідників на кремнієвих підкладках. Однак лише після відкриття сильної фотолюмінесценції в пористому кремнії матеріал привернув широку увагу. Відтоді пористий кремній використовується для виготовлення газових сенсорів, сенсорів вологості, біосенсорів, світловипромінюючих структур, оптичних хвилеводів, розподілених брэгівських відбивачів, резонаторів Фабрі-Перо, фотонних кристалів, плоских дисплеїв, оптичних та акустичних фільтрів, генераторів ультразвуку та багатьох інших пристроїв. Хоча оптоелектроніка залишається основною галуззю досліджень пористого кремнію, останнім часом матеріал знайшов застосування в інших галузях, таких як медицина, діагностика, косметика, догляд за споживачами та харчування. На відміну від традиційних застосувань на основі чіпів, ці нові галузі спираються на порошки пористого кремнію та незалежні структури.

2.2 Способи отримання пористого кремнію.

Із 1956 року, коли було вперше отримано пористий кремній, розроблено понад двадцять різних технологій його виготовлення. Ці методи поділяють на два основні класи — «зверху вниз» і «знизу вгору». У підході «зверху вниз» здійснюють селективне руйнування ділянок монокристалічної кремнієвої пластини (хімічними й/або фізичними методами), внаслідок чого в кристалі утворюються порожнини й формується шар пористого кремнію безпосередньо на чіпі. Натомість у стратегії «знизу вгору» кремнієві кластери синтезуються та ростуть таким чином, щоб між ними залишалися вакуумні обсяги, що дає змогу отримати пористий матеріал у вигляді порошку.

2.2.1 Анодне або електрохімічне травлення

Анодне травлення, яке також називають електрохімічним травленням — це процес електрохімічного розчинення кристалічного кремнію у фторидному середовищі під дією анодного потенціалу, що призводить до утворення пористої структури зі змінюваною морфологією й величиною пор. Цей процес полягає у електрохімічному розчиненні кристалічного Si у фторидному середовищі під дією постійного анодного потенціалу. Завдяки налаштуванню параметрів (складу електроліту, щільності струму, підсвічування та легування підкладки) можна отримувати нанопори (2–4 нм), мезопори (5–50 нм) і макропори (>50 нм) із товщиною шарів від кількох мікронів до десятків мікрометрів.[24]

Ключовим етапом є інжекція електронних дірок у кремній, які забезпечують окисне розчинення Si у межах інтерфейсу кремній-електроліт. На n-типових кремнієвих підкладках для генерації цих дірок часто застосовують підсвічування з тильної сторони, що дозволяє отримувати макропори з гладкими стінками.

Локалізоване травлення кремнію в розчинах за механізмом ідентична електрохімічній корозії. Вона виникає через неоднорідність поверхні за значеннями електродного потенціалу. Неоднорідність зумовлена, перш за все, наявністю легуючих домішок.

Отже, на поверхні кремнію в травильному розчині з'являються анодні та катодні області. У цьому випадку кремній стає мікроанодом, а фрагменти кремнієвих сполук з легуючими добавками мікрокатодом. А в анодних областях відбуваються процеси генерації електронів.

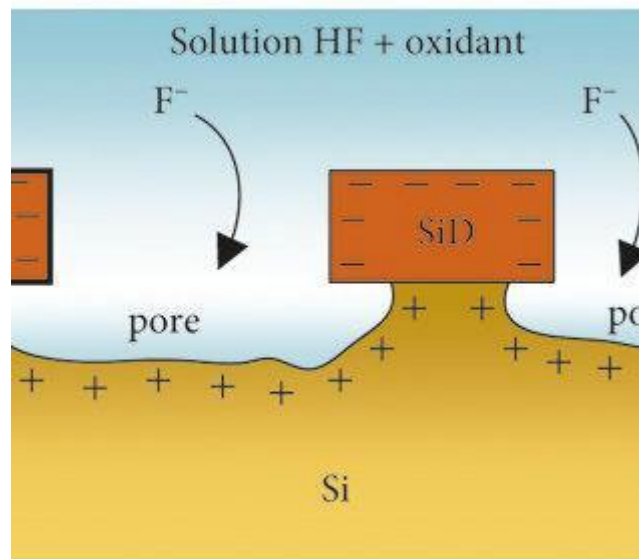


Рис. 2.1 Схема травлення кремнію в розчинах HF + окислювач.[24]

2.2.2 Хімічне травлення

Хімічне травлення - це найпростіший, найзрозуміліший і найдешевший спосіб виготовлення пористого кремнію. Для нього майже нічого не потрібно, окрім пластикової склянки. Його можна використовувати для отримання пористого кремнію на підкладці SOI, в якій заглиблений шар оксиду ускладнює електрохімічне травлення. Основним недоліком цього методу є те, що існує верхня межа (близько 1,5 мкм) для товщини шару пористого кремнію.

Через плями, що утворюються на поверхні кремнієвої пластини в результаті безструмового хімічного розчинення (рис. 2.2), цей метод також став відомий як травлення плямами.

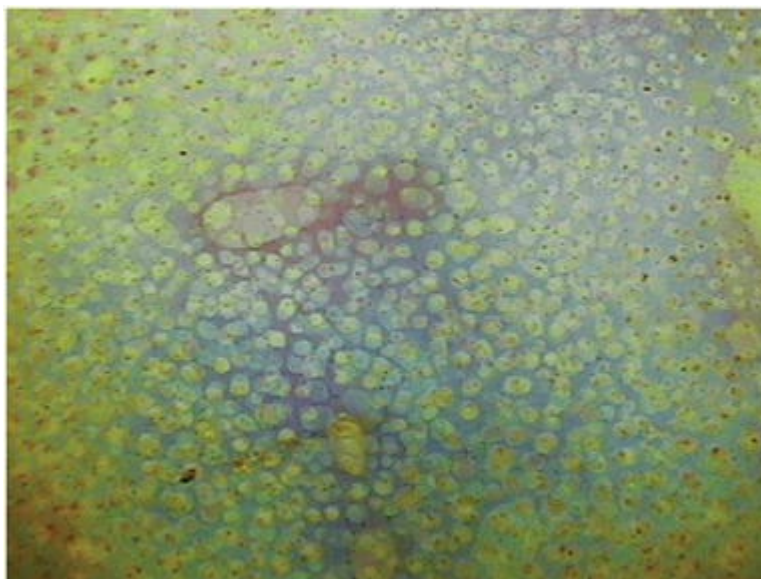


Рис. 2.2 Плями утворені на поверхні кремнію після того, як її піддали хімічному травленню. [26]

Хоча зовнішній потенціал не прикладається до кремнієвої пластини, яку травлять цим методом, розчинення атомів кремнію має локалізований електрохімічний механізм. Дійсно, ділянки поверхні кремнію тимчасово діють як локальний катод і локальний анод. Складні реакції перенесення заряду, що відбуваються між цими локальними електродами, призводять до видалення атома на локальному аноді. Через кілька миттєвостей ці ділянки локальних електродів більше не відіграватимуть своїх попередніх ролей; вони можуть стати нейтральними ділянками або навіть перетворитися на нові локальні електроди; проте, цілком ймовірно, що ділянка локального анода знову стане локальним електродом. Коли атом кремнію видаляється з поверхні, мікронерівності, що утворюються, притягують носії електричного заряду, які проходять повз. Якби цей носій заряду був діркою, ділянка знову стала б локальним анодом. Продовження цього локального електрохімічного процесу призводить до утворення пористого шару. Завдяки електрохімічному механізму травлення дірки відіграють вирішальну роль у видаленні атомів кремнію і утворенні пор, як і при анодному травленні кремнію. Таким чином, кремній р-типу, який має щонайменше тисячі дірок на кожен кубічний мікрометр, можна легко поризувати, тоді як кремній n-типу, який

має незначну кількість дірок, зазвичай потребує освітлення.¹ Фотони з відповідною енергією ($h\nu > E_g$) генерують дірки в кремнії n-типу і сприяють травленню плям.

Зазвичай формування пористого кремнію методом безелектродного травлення відбувається в розчині HF/HNO₃. Сильний окислювач розчину окислює атоми кремнію, а окислені атоми видаляються HF, утворюючи розчинний комплекс. Також можна використовувати оцтову кислоту як поверхнево-активну речовину. Вона не бере участі в хімічних реакціях, а лише розбавляє розчин і зменшує поверхневий натяг, завдяки чому досягається краще змочування і більш гладка поверхня [25].

Слід зазначити, травлення плямами також може виконуватися під освітленням, при якому падаюче світло генерує вільні пари електрон/дірка та збільшує швидкість травлення. Однак таке фотохімічне розчинення кремнію не вважається фототравленням, якщо розчин не був здатний розчинити кремній самотійно, і світло було ключовим фактором. Однак цієї класифікації не завжди дотримувалися, і процеси фототравлення плямами неправильно називали фототравленням

2.2.3 Фототравлення

У цьому виді травлення кремнієву пластину занурюють у водний розчин HF під освітленням (гелій–неонового) He-Ne лазера, як показано на рисунку 2.3. Хоча зазвичай використовують когерентні джерела світла, фототравлення також може бути виконане некогерентними джерелами, такими як ксенонові(Xe) лампи та вольфрамові(W) лампи. Через вбудоване електричне поле, що існує в кремнії поблизу його межі розділу з розчином, формування пористих структур цим методом обмежується кремнієвими підкладками n-типу. Дійсно, освітлення кремнію як n-типу, так і р-типу відповідними енергіями фотонів ($h\nu > E_g$), розриває зв'язки Si-Si і генерує вільні електронно-діркові пари. Носії заряду, що генеруються поблизу поверхні, дрейфують під дією вбудованого електричного поля, але напрямок вбудованого електричного поля відрізняється для кремнію n-

типу і р-типу. У кремнії n-типу дірки виштовхуються до поверхні, де вони можуть полегшити видалення сусіднього атома кремнію, тоді як протилежний напрямок вбудованого електричного поля в кремнієвих пластинах р-типу відштовхує дірки від поверхні. Отже, фототравлення може видаляти атоми кремнію лише з кремнієвих пластин n-типу

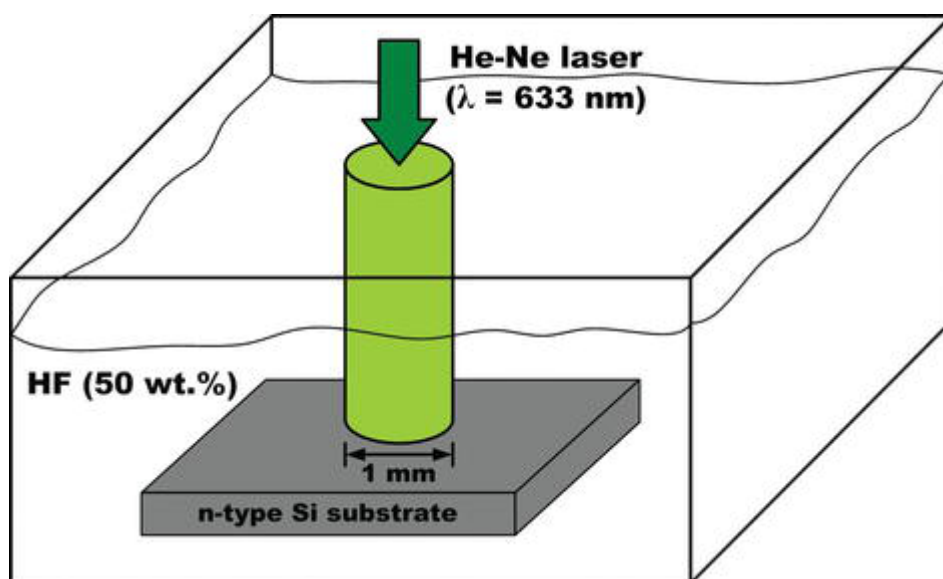
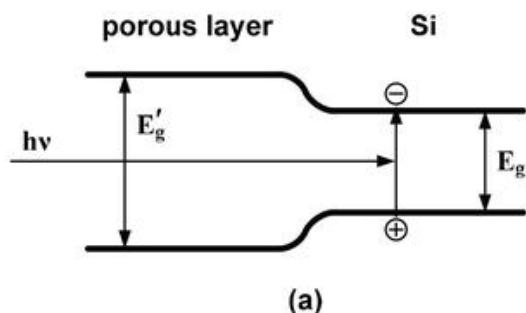


Рис. 2.3 Формування пористого кремнію методом фототравлення. [26]

Формування пор в кремнії також залежить від довжини хвилі падаючого світла. Якщо енергія падаючих фотонів менша за ширину забороненої зони кремнію ($h\nu < E_g$), фотони не поглинаються пластиною, і світло проходить крізь матеріал. У цьому випадку вільні пари електрон/дірка не генеруються, розчинення атомів кремнію не відбувається.

Якщо енергія фотонів більша за ширину забороненої зони кремнію, світло поглинається, а утворені дірки сприяють розчиненню атомів кремнію та утворенню пористих структур.[26]

Porous Layer Formation ($E_g < h\nu < E'_g$)



Porous Layer Dissolution ($h\nu > E'_g$)

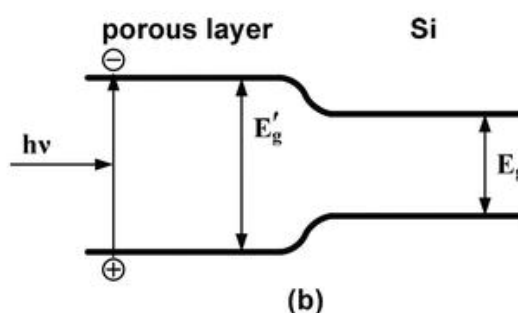


Рис. 2.4 Формування пористого шару кремнію залежить від енергії падаючих фотонів: (а) порозифікація продовжується і утворюється пористий шар, та (б) пористі структури розчиняються після формування[26]

2.2.4 Метал стимульоване травлення

Було виявлено, що каталітична поведінка металевих наночастинок є ключовим фактором у реалізації шарів пористого кремнію в цій техніці. Тут металеві каталізатори, такі як Ag, Pt, Fe, Al, Pd, Au або сплав Au-Pd, наносяться та формуються на поверхню кремнієвої пластини. Потім пластину занурюють у розчин, що складається з плавикової кислоти та м'якого окислювача. Окисники, що використовуються в травленні з використанням металу, не є сильними, як ті, що використовуються в травленні фарбуванням, тому розчинення кремнію відбувається лише в присутності металевого каталізатора. Хоча пероксид водню H_2O_2 є найпоширенішим окислювачем у травленні кремнію з використанням металу, порозифікацію також можна проводити за допомогою персульфату натрію $Na_2S_2O_8$, нітрату заліза(III) $Fe(NO_3)_3$, дихромату калію $K_2Cr_2O_7$ та перманганату калію $KMnO_4$. Металева наночастинка поглинає електрон та інжектує дірку в кремнієву підкладку. Ця інжекція дірки сприяє окисненню сусіднього атома кремнію на поверхні. Окислений атом кремнію потім атакується біфторид-іонами та розчиняється внаслідок реакції двовалентного переносу заряду.

Один із способів проведення травлення з використанням металу полягає в нанесенні та формуванні металевих каталізаторів, а потім зануренні попередньо нанесеного зразка в травитель, що складається з HF та окислювача. Інший спосіб полягає в зануренні голої кремнієвої пластини в розчин, що складається з HF та певних солей металів. Тут металеві каталізатори осаджуються на поверхні кремнію та ініціюють процес розчинення.

Подібно до анодного травлення, травлення плям і фототравлення, розглянутих у попередніх підрозділах, дірки відіграють ключову роль у розчиненні атомів кремнію при травленні металами. Наприклад, при формуванні пористого кремнію за допомогою золота в розчині HF/H₂O₂, дірки, необхідні для видалення атомів кремнію, утворюються в результаті відновлення пероксиду водню. Через величезну різницю між електрохімічним потенціалом пероксиду водню і кремнію, H₂O₂ інjektує невелику кількість дірок у валентну зону кремнію навіть за відсутності металевих каталізаторів. Оскільки видалення атомів кремнію в розчинах на основі HF зумовлене наявністю дірок біля поверхні кремнію, розчинення кремнієвих пластин можливе в розчині HF/H₂O₂, однак швидкість травлення становить лише кілька нанометрів на годину.

Введені отвори прискорюють видалення атомів кремнію з практичною швидкістю травлення. На рисунку 2.5 показано SEM-зображення зразка, в якому шар золотого каталізатора був вибірково видалений перед зануренням у розчин HF/H₂O₂. Хоча в покритій металом ділянці пластини відбулося значне травлення, в непокритих ділянках не спостерігалось жодного видимого розчинення.

Шляхом точного дозування окислювача й плавикової кислоти можна задавати потрібний рівень пористості та формувати структури з мезо- й макропорами. Оскільки пористий кремній утворюється лише там, де є шар металевих каталізаторів, легко реалізувати будь-який бажаний малюнок пористих ділянок. Однак основний мінус металевих травлень полягає в проникненні металевих домішок у підкладку.[26]

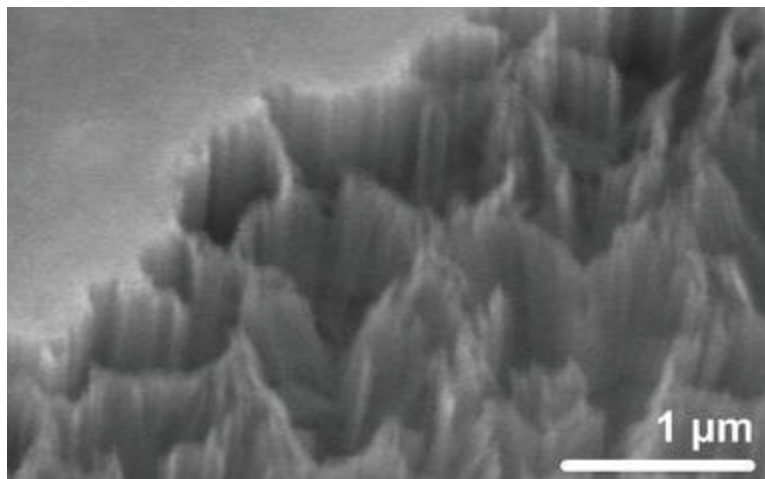


Рис. 2.5 SEM зображення зразка, підданого травленню з використанням металу після селективного літографічного малювання. Травилися лише області, покриті металевим каталізатором

2.2.5 Інші види травлення

Вище були розглянуті найпопулярніші види травлення кремнію, але існують також такі види травлення як:

1. Травлення паром (Vapor etching)
2. Реактивне іонне травлення (Reactive-ion etching)
3. Іскрова ерозія (Spark erosion)
4. Лазерно-індукована плазмова ерозія (Laser-induced plasma erosion)
5. Окиснення побічного продукту реакції Рохова (Oxidation of Rochow reaction byproduct)
6. Іонна імплантація (Ion implantation)
7. Плазмове гідрування (Plasma hydrogenation)

та інші.

Велика площа поверхні робить пористий кремній перспективним кандидатом для реалізації газових сенсорів. Майже десяток структур було запропоновано для газових сенсорів на основі пористого кремнію, заснованих на зміні електричних та оптичних характеристик матеріалу в присутності понад 50 хімічних речовин.

У цій роботі було використано хімічне та метал стимульоване травлення через їх зручність, ефективність та відносно малі витрати на реактиви та компоненти.

2.3 Морфологія поверхні

Шорсткість є дуже важливим параметром для різних застосувань. Характеристика матеріалів через їхню шорсткість дозволяє отримати інформацію про ефективність матеріалів у різних сферах застосування. Останнім часом спостерігається інтенсивний інтерес до вивчення статистично шорстких поверхонь у технології тонких плівок. Шорсткість поверхні відіграє значний вплив на фізичні та хімічні властивості тонких плівок, наприклад, електропровідність металевих тонких плівок, коефіцієнти поверхневого тертя, та адгезію.

Пористий кремній (ПК) є одним з найцікавіших наноструктурованих матеріалів, які вивчалися до цього часу. Робота над пористим кремнієм відкрила нові можливості для інтегральних схем на основі кремнію завдяки його чудовим оптичним та електронним властивостям. Завдяки своїй особливій морфології поверхні плівка пористого кремнію є хорошим кандидатом для гетероепітаксії з невідповідністю ґраток. Дослідження також показали, що пористі структури з нанорозмірним малюнком можуть слугувати шаблоном для нанорозмірного бічного епітаксійного розростання.

Як і інші пористі матеріали, структури пористого кремнію також класифікуються за домінуючими розмірами пор в поверхні. Структури у яких діаметр пор менше 2 нм називаються мікропористимим, структури у яких діаметр пор варіюється між 2 нм та 50 нм називаються мезопористими а структури у яких діаметр пор більше за 50 нм називаються макропористими.

Через надзвичайно багаті деталі щодо діапазону варіацій розміру, форми, орієнтації, розгалуження, взаємозв'язку та розподілу пор, морфологія є найменш кількісно вимірюваним аспектом цього матеріалу.

На рисунку 2.6 схематично показано чотири різні морфологічні аспекти пористого кремнію та їх варіації, а на рисунку 2.7 показано поперечні SEM-мікрофотографії різних структур пористого кремнію.[29]

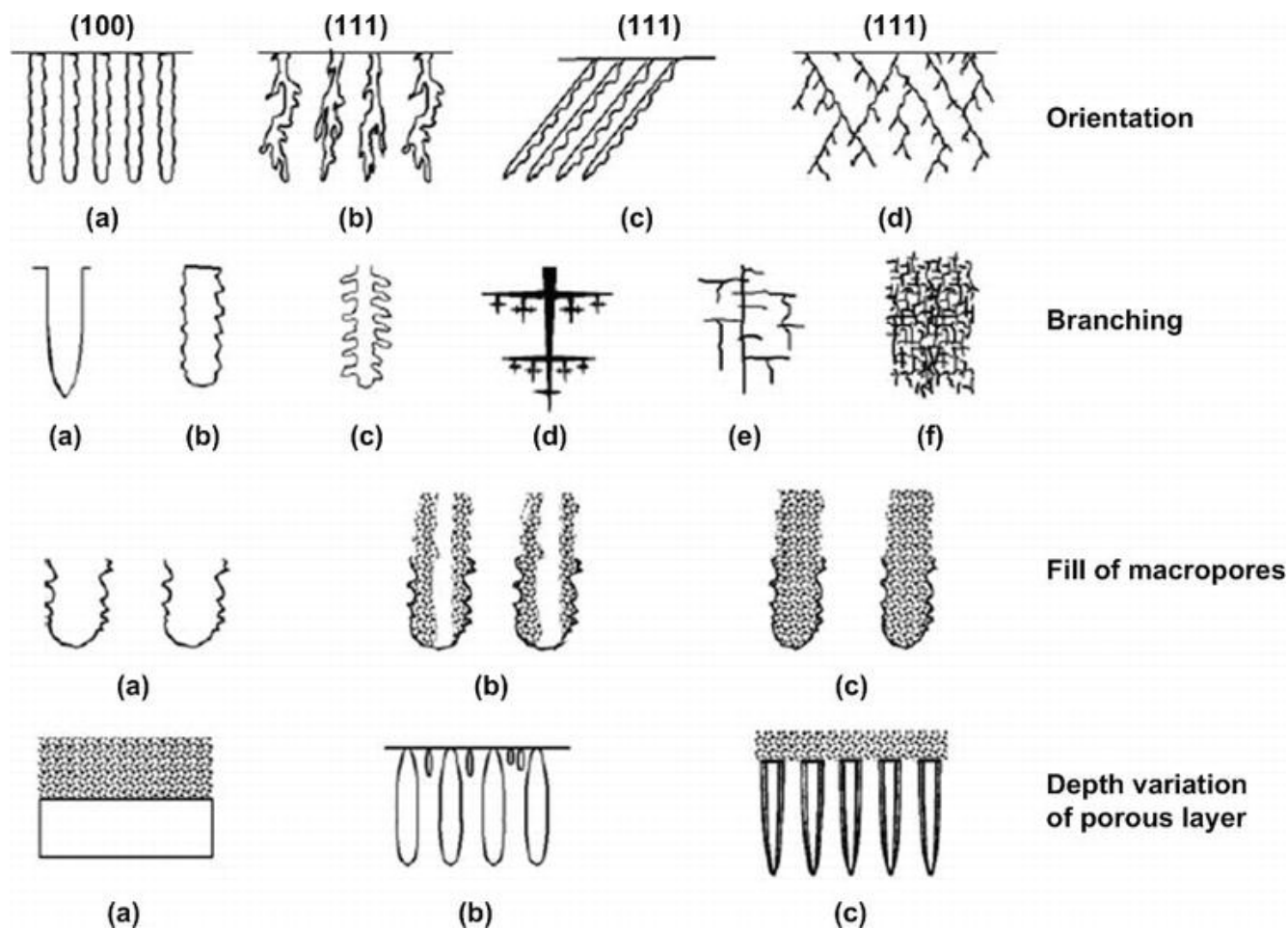


Рис. 2.6 Морфологічні характеристики пористого кремнію; Орієнтація: (a) вирівняні до напрямку $\langle 100 \rangle$ та джерела отворів, (b) приблизно вирівняні до джерела отворів, (c) частково вирівняні до напрямку $\langle 100 \rangle$ та джерела отворів, (d) вирівняні лише до напрямку $\langle 100 \rangle$; Розгалуження: (a) гладкі стінки пор, (b) відгалуження коротші за діаметр, (c) відгалуження тільки другого рівня, (d) дендритні відгалуження, (e) головні пори з відгалуженнями другого і третього рівня, (f) щільні, випадкові і короткі відгалуження; заповнення макропор: (a) незаповнені, (b) частково заповнені мікропористим Si, (c) повністю заповнені мікропористим Si; зміна глибини пористого шару: (a) один шар мікропористого Si, (b) один шар макропористого Si з меншими порами біля поверхні, (c) шар мікропористого Si поверх макропористого Si.[26]

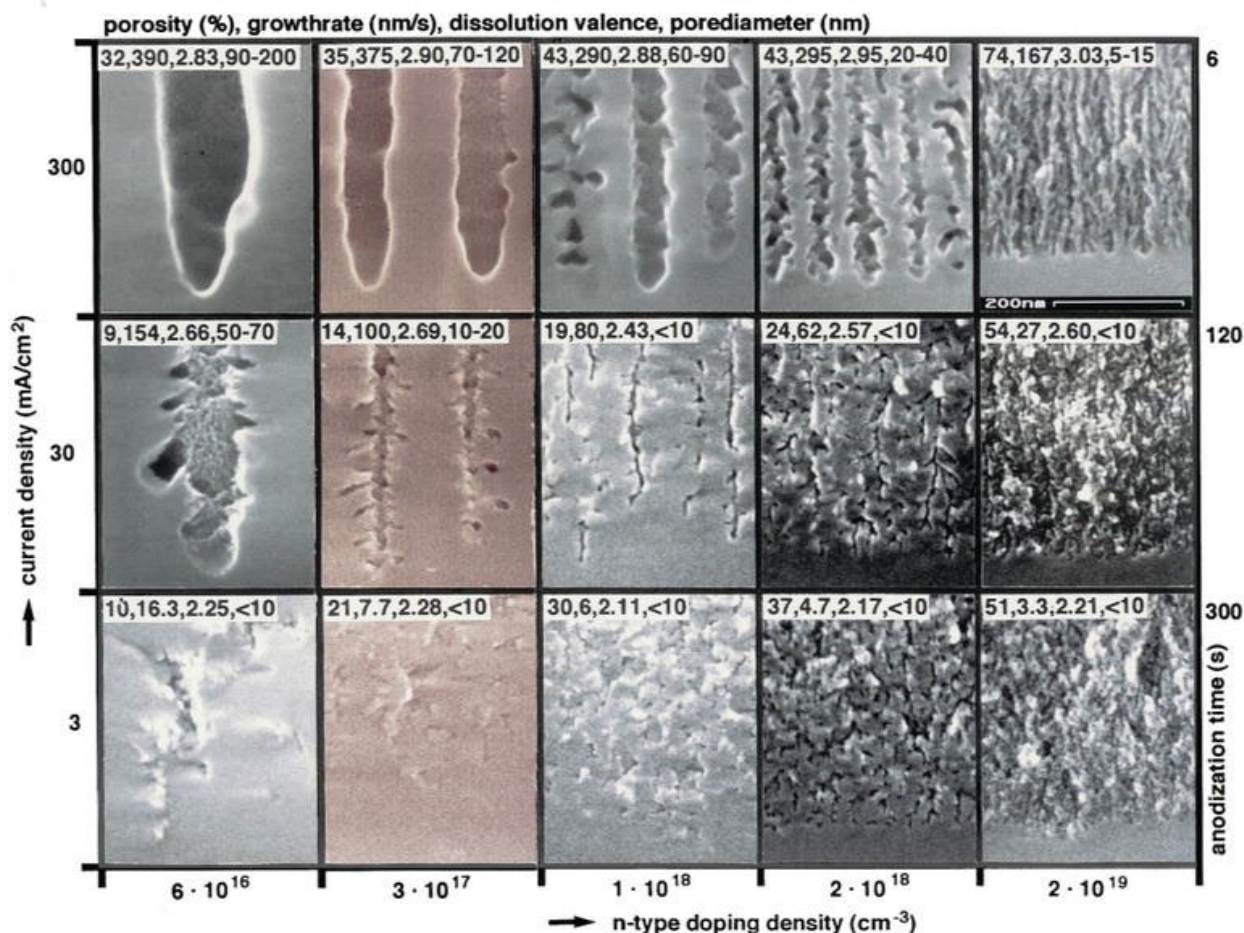


Рис. 2.7 Поперечні СЕМ-мікрофотографії різних пористих структур кремнію, сформованих анодним травленням [26].

Поверхня ПК демонструє фрактальну природу, що означає самоподібність морфології на різних масштабах. Морфологія поверхні пористого кремнію (ПК) є ключовим фактором, що визначає його фізико-хімічні властивості та функціональні можливості. Вона формується в результаті електрохімічного травлення і залежить від параметрів процесу, таких як густина струму, час анодування, тип підкладки та концентрація HF.

Морфологія поверхні пористого кремнію є результатом складної взаємодії параметрів процесу анодування та хімічного складу підкладки. Контроль над цими параметрами дозволяє створювати структури з заданими властивостями для широкого спектра застосувань, включаючи оптоелектроніку, сенсори та біомедичні пристрої.

Висновки до другого розділу

У розділі було розглянуто пористий кремній як унікальний напівпровідниковий матеріал із високою питомою площею поверхні та змінною морфологією пор, що надає йому низку корисних фізико-хімічних властивостей. Історія його відкриття показала, що лише завдяки пізнішому усвідомленню квантово-розмірних ефектів пористий кремній набув широкого наукового й прикладного значення.

Електрохімічне травлення забезпечує точний контроль діаметра та глибини пор за рахунок регулювання струму, легування та підсвічування, тоді як безструмове хімічне травлення є простим і дешевим способом утворення тонких (до $\sim 1,5$ μm) шарів пористого кремнію. Морфологія поверхні, досліджена електронною мікроскопією, демонструє перехід від дрібнозернистої та аморфної структури при низьких температурах до голкоподібних кристалічних зерен із підвищеною впорядкованістю при термообробці.

Завдяки своїм оптичним (сильна фотолюмінесценція), газочутливим (хеморезистивні сенсори NH_3 , NO_2) та біосумісним властивостям пористий кремній знаходить застосування в сенсорах вологості й газів, біосенсорах, оптоелектронних пристроях (хвилеводи, резонатори, фотонні кристали) та медичних діагностичних та терапевтичних системах. Його висока реакційна здатність і можливість функціональної модифікації поверхні відкривають перспективи в енергетиці (акумулятори, каталіз), фармації (доставка ліків), косметиці та харчовій промисловості.

Таким чином, пористий кремній поєднує в собі простоту технології виготовлення з багатством фізико-хімічних характеристик, що робить його одним із найперспективніших матеріалів для розвитку мікроелектроніки, сенсорики та біомедицини.

3. ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ

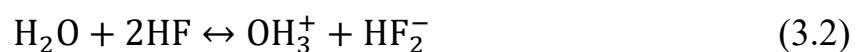
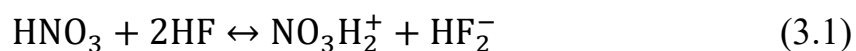
3.1 Отримання пористого кремнію

Для виконання практичних завдань було використано шліфовані пластини Si p-типу орієнтації (100) з опором 1 Ом/см у якості основ для вирощування шарів пористого кремнію. Переходячи до пористого кремнію, ми значно збільшуємо площу поверхні підкладки, що є критично важливим для ефективного осадження тонких плівок CoPc. Пориста структура забезпечує кращу адгезію та рівномірність покриття, а також сприяє покращенню електронного та фотонного зв'язку між підкладкою та функціональним шаром CoPc. Крім того, пористий кремній дозволяє контролювати морфологію поверхні, що впливає на оптичні та електричні властивості кінцевої структури.

3.1.1 Виготовлення підкладки методом хімічного травлення

Для отримання пористих шарів в роботі використовуються два травники – традиційний, HF: HNO₃: H₂O та травник HF: NaNO₂: H₂O.

Основною діючою речовиною в травниках є від'ємні іони (HF₂⁻) – які утворюються від взаємодії HF з H₂O та HNO₃ або NaNO₂:



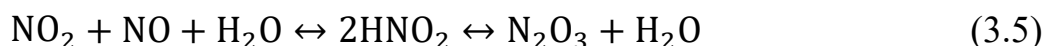
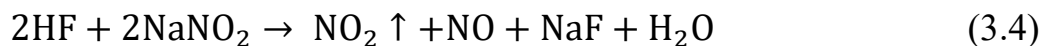
Водночас в розчині відбувається відновлення N⁵⁺ (HNO₃) до N²⁺ (NO)



До цього часу нітрит натрію застосовували лише як допоміжний окисник під час електрохімічного травлення для прискорення реакції. Застосування його в ролі головного окисника у хімічному травленні значно підвищує швидкість процесу та

забезпечує більш однорідну структуру пористих шарів у порівнянні з традиційними травниками.

При змішуванні складових травника HF:NaNO₂:H₂O відбувалися реакції наведені нижче:



Травники HF:HNO₃:H₂O та HF:NaNO₂:H₂O використовувалися з різним співвідношенням складових, для першого травника: HF – 40 мл, HNO₃ – 10 мл, H₂O – 30 мл, для другого травника: HF – 40 мл, NaNO₂ – 1г, H₂O – 10 мл. Тривалість травлення в обох випадках була 5хв.

Процес утворення пористого кремнію тісно пов'язаний з параметрами кремнієвої основи – орієнтацією, легуванням, кількістю дефектів на поверхні та в об'ємі. Об'ємні параметри такі як ступінь очистки, легування та орієнтація основи визначають швидкість реакції та товщину шару, склад травника також впливає на конфігурацію пор.

У HF:NaNO₂:H₂O формуються витягнуті, вузькі і досить глибокі пори: їх довжина сягає кількох мікрон, а ширина – лише кількесот нанометрів. Натомість у травнику HF:HNO₃:H₂O отвори виходять значно ширшими. При цьому, чим менше води в складі травника і чим довше триває обробка, тим більші розміри утворених пор – вони можуть досягати десятків мікрон, тому їх доцільно класифікувати як макропори.

Нижче наведені АСМ фотографії (рис.3.1-3.2) отриманих зразків на підкладках з пористого кремнію отриманих методом хімічного травлення.

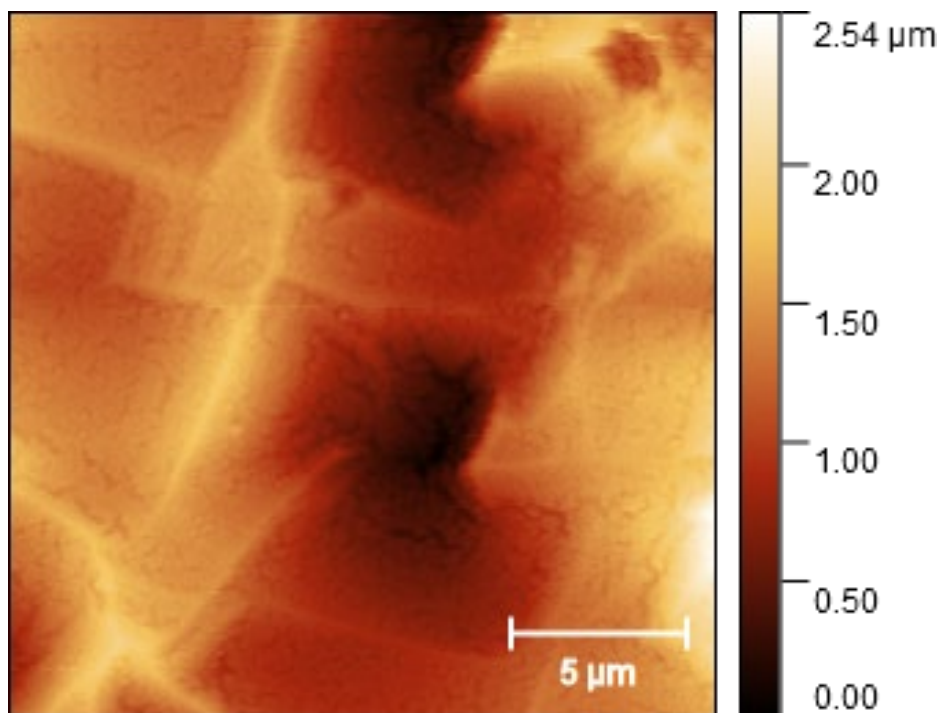


Рис. 3.1 Зразок отриманий в травнику на основі HNO_3

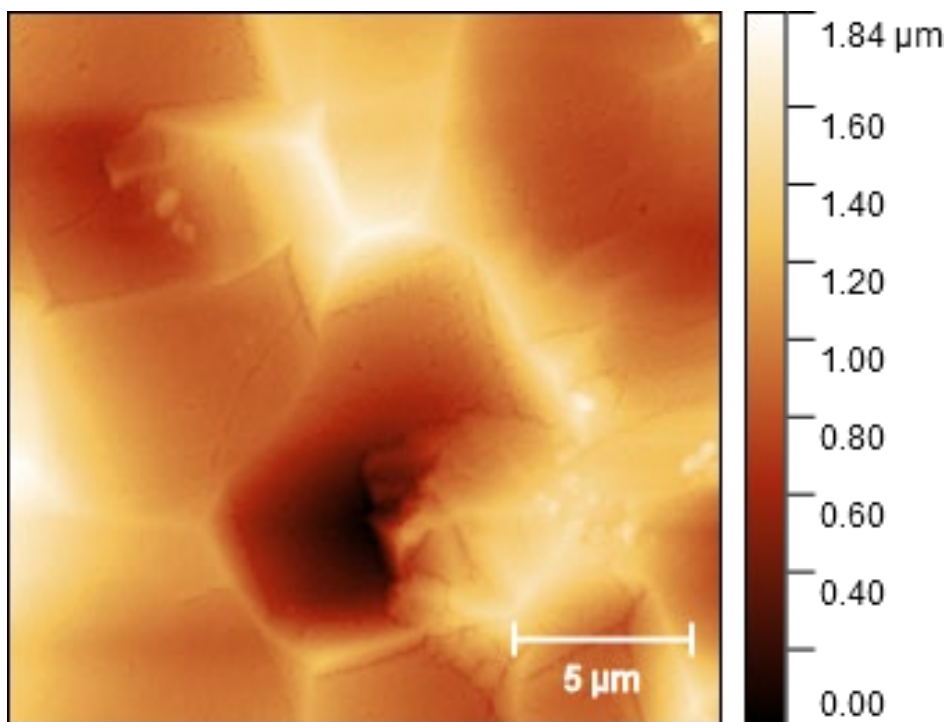


Рис. 3.2 Зразок отриманий в травнику на основі NaNO_2

3.1.2 Виготовлення підкладки методом метал-стимульованого травлення

Метал-стимульоване хімічне травлення (МАСЕ), один із видів «мокрого» травлення, відкриває широкі можливості для вирощування кремнієвих нанодротів із високим коефіцієнтом подовження. Процес синтезу складається з двох ключових етапів. Спершу на поверхні кремнію осаджуються металеві наночастинки (у нашому випадку Ag та Cu), після чого починається власне травлення, каталізатором якого слугують ці частинки. Безпосередньо біля металевих наночастинок швидкість видалення кремнію зростає найбільше, а глибина утворених канавок залежить від складу травильного розчину й тривалості обох фаз МАСЕ.

У цій роботі було використано дві методики МАСЕ: Перший - двостадійний процес з НЧ Ag, другий - одностадійний процес з НЧ Cu.

МАСЕ з наночастинками Ag. Перша стадія процесу МАСЕ полягає в осадженні наночастинок Ag з розчину на основі AgNO_3 на поверхню Si. Для приготування цього розчину певну кількість нанопорошку AgNO_3 (34 мг) розчиняли в 10 мл H_2O і додавали 40% розчин HF (4,42 мл). Потім до суміші додавали H_2O для отримання 20 мл розчину. Підкладки Si занурювали в приготовані розчини при кімнатній температурі на 60 с (тривалість першої стадії МАСЕ). Друга стадія МАСЕ полягає у травленні поверхні Si в околі НЧ Ag у розчині на основі H_2O_2 . Для приготування розчину 30 мл H_2O змішували з певною кількістю H_2O_2 (1,6 мл) і додавали 11 мл 40% розчину HF. Потім до суміші додавали H_2O до отримання 50 мл. Процес травлення проводили при кімнатній температурі протягом 45 хв (тривалість другої стадії МАСЕ). Потім підкладки Si очищали в деіонізованій воді і висушували в центрифугі.

МАСЕ з наночастинками міді. Розчин готували на основі нанопорошку $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ шляхом розчинення 375 мг у 2 мл H_2O_2 і 40% HF (25 мл). Потім до суміші додавали H_2O для отримання 100 мл розчину. Підкладки Si занурювали в

приготований розчин при кімнатній температурі на 45 хв, потім очищали в деіонізованій воді і висушували в центрифугі.

Після отримання пористого шару частинки Ag та Cu видалялися шляхом витримування в концентрованому розчині HNO_3 протягом 8 годин та 1 години відповідно

Нижче наведені АСМ фотографії (рис.3.3-3.4) отриманих зразків на підкладках з пористого кремнію отриманих методом метал-стимульованого хімічного травлення.

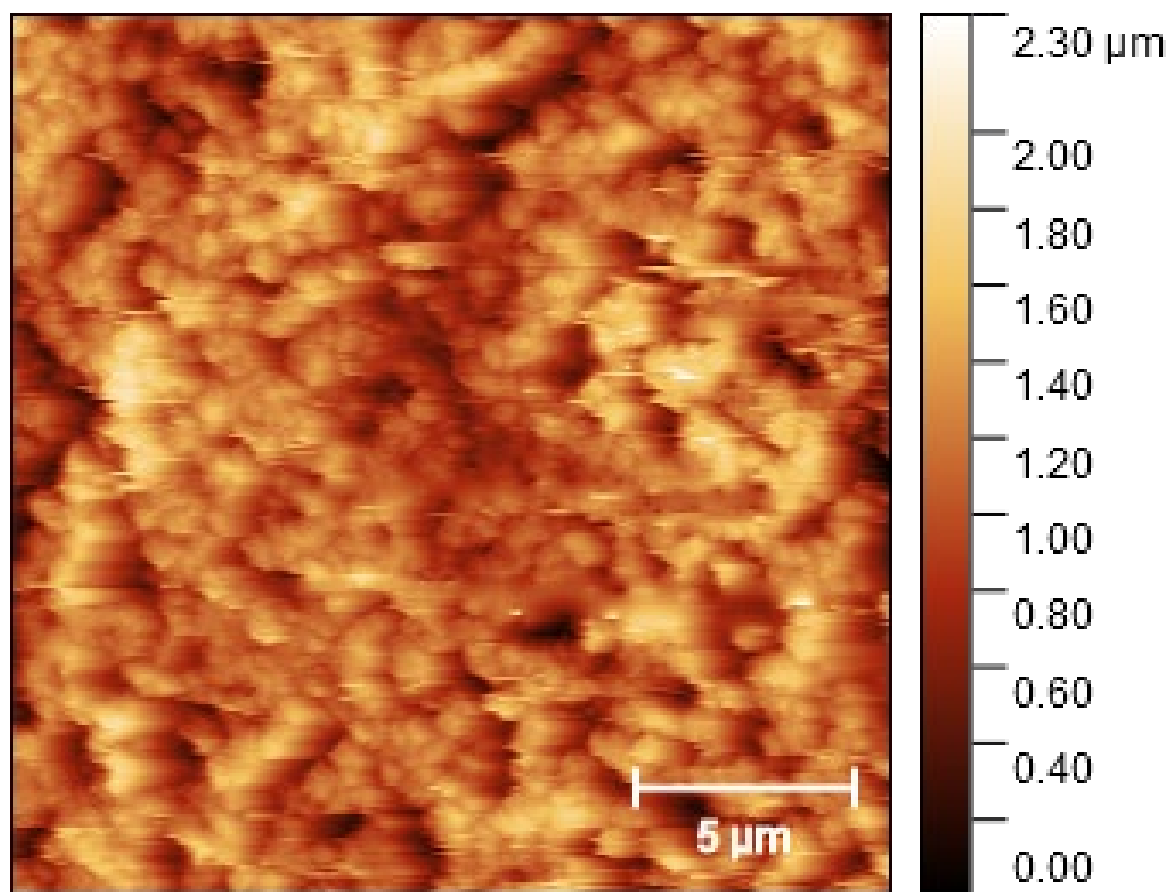


Рис. 3.3 Зразок з наночастинками Ag

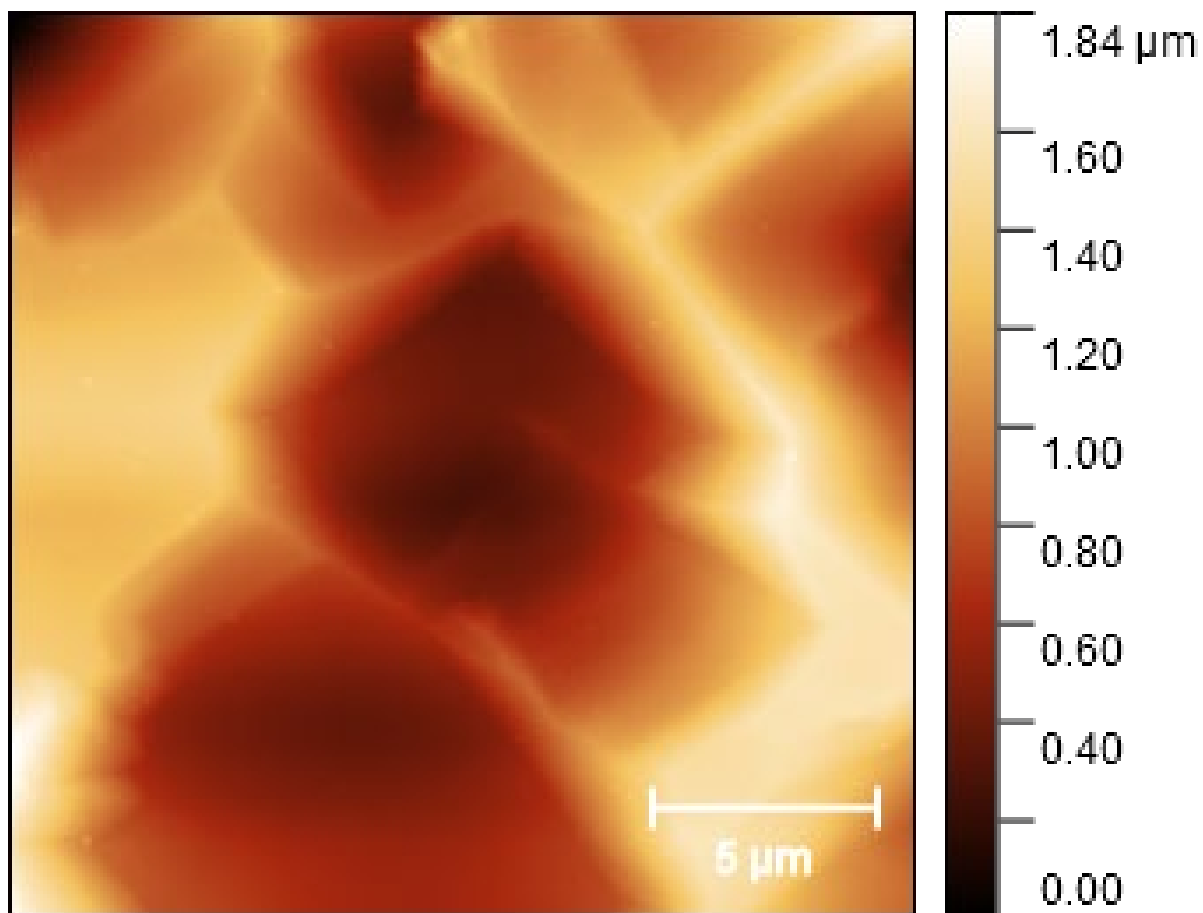


Рис. 3.4 Зразок з наночастинками Cu

3.1.3 Лужна обробка

Частина зразків додатково піддавалася короткотривалій (5-10 с) обробці концентрованим розчином КОН з метою очистки від продуктів реакції та отримання більш розвиненої поверхні.

Нижче наведені АСМ фотографії (рис.3.5-3.8) отриманих зразків після лужної обробки.

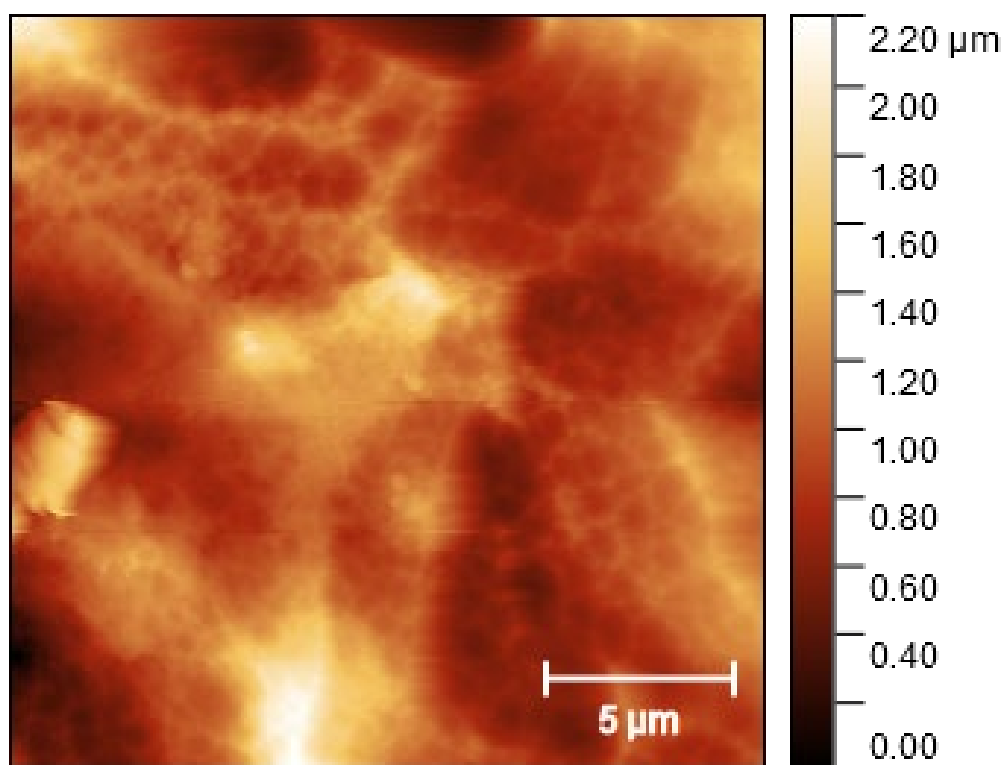


Рис. 3.5 Зразок отриманий в травнику на основі $\text{HNO}_3 + \text{KOH}$

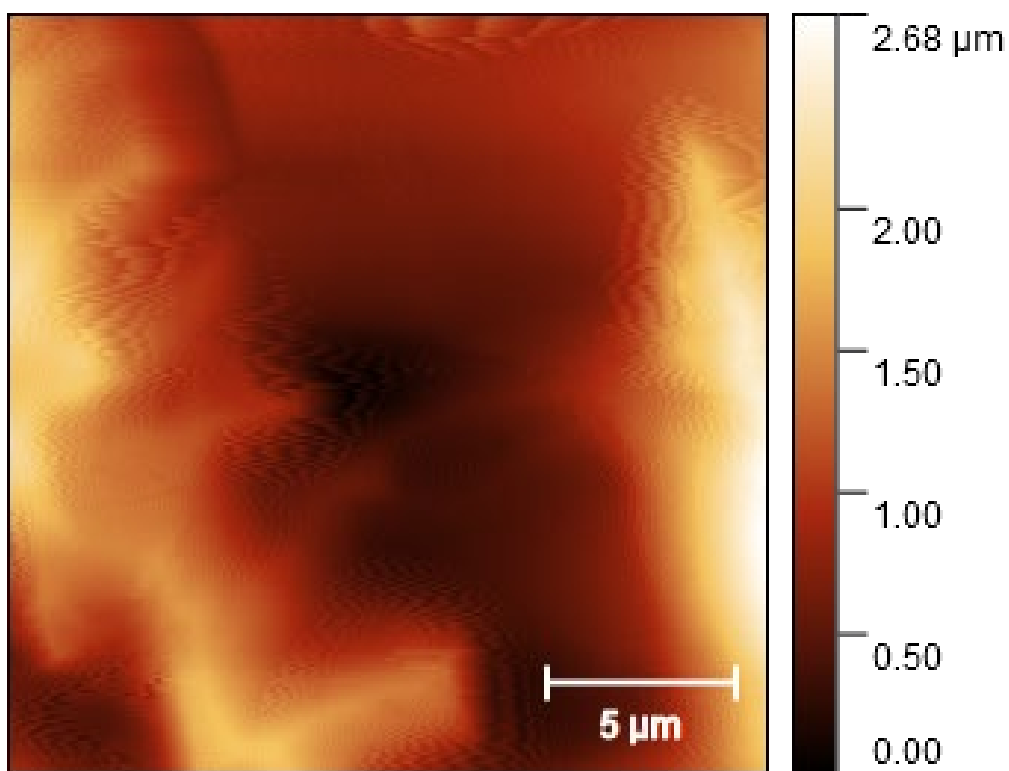


Рис. 3.6 Зразок отриманий в травнику на основі $\text{NaNO}_2 + \text{KOH}$

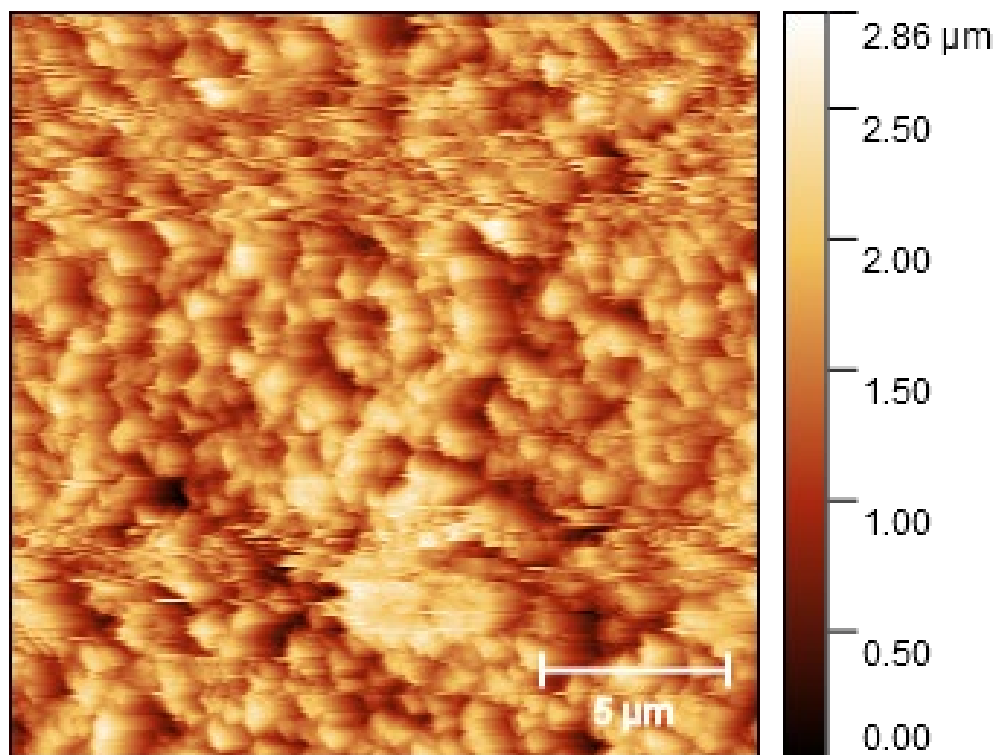


Рис. 3.7 Зразок з наночастинками Ag+KOH

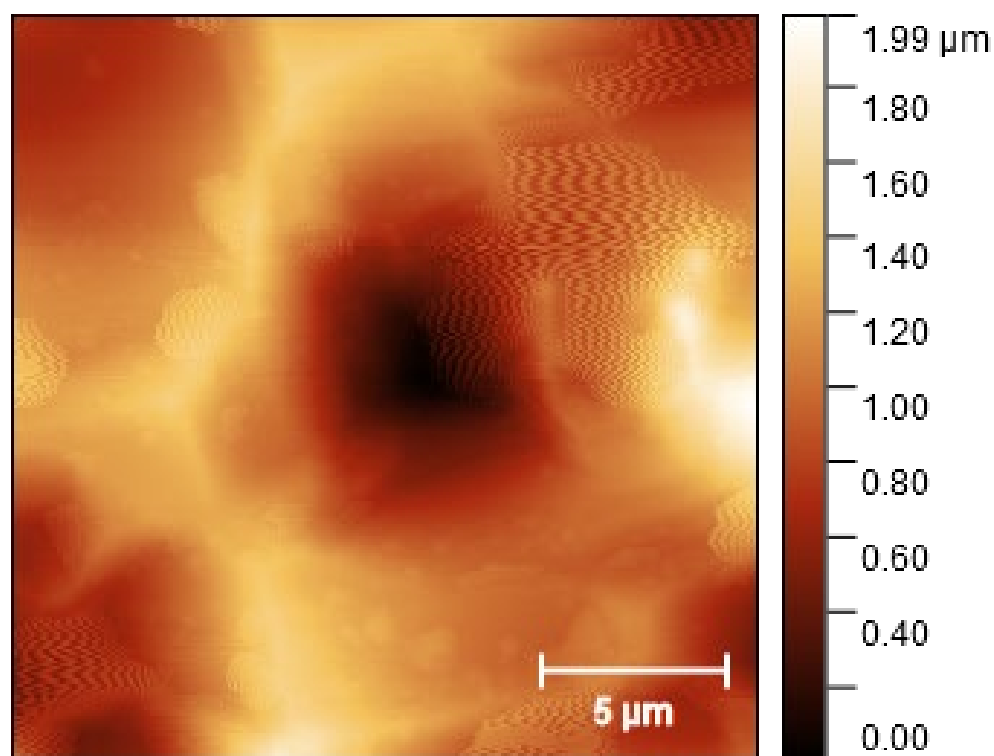


Рис. 3.8 Зразок з наночастинками Cu+KOH

3.2 Нанесення В12 (шар фталоціаніну кобальту)

Метою цієї дипломної роботи було вибрати оптимальну технологію виготовлення гібридної органіко–кремній структури та отримати її в експерименті. Було досліджено вплив тривалості осадження органічного шару на вольт-амперні характеристики та морфологію поверхні гібрида, де органічний компонент — фталоціанін кобальту — осаджувався на пористу кремнієву підкладку.

Було виготовлено дві серії зразків:

Група А: осадження здійснювалося з 3% водного розчину СоРс шляхом занурення при кімнатній температурі.

Група В: використовували 15% водний розчин СоРс, який витримували 14 днів, а нанесення органічного шару проходило при кімнатній температурі.

3.2.1 Зразки групи А та В

Вивчення наукових джерел присвячених СоРс–Si гібридних поверхонь показало, що найкращим інтервалом для нанесення органічного шару на мікроструктурований кремній є 80–100 хвилин.

Послідовність створення зразків органічно-неорганічних гібридів групи А була наступна:

Підготували розчин розчинивши 1.2г порошку В12 в 40 мл дистильованої води після цього фільтруємо розчин за допомогою фільтрувального паперу та занурюємо зразки у підготовлений розчин. Витримуємо зразки в розчині протягом 90 хвилин та відправляємо на сушку.

Наступним кроком було вдосконалення розчину фталоціаніну кобальту шляхом збільшення концентрації В12 у водному розчині.

Послідовність створення зразків органічно-неорганічних гібридів групи В була наступна:

15 г фталоціаніну кобальту розчинялись в 80 мл. води, потім залишався насичуватись 14 днів. Після насичення розчин відфільтровувався за допомогою фільтрувального паперу, далі за тим самим способом що і при виготовленні зразків групи А, виготовляємо зразки групи В.

Нижче наведені АСМ фотографії (рис.3.9-3.10) отриманих зразків на підкладках з пористого кремнію з нанесеними плівками фталоціаніну кобальту.

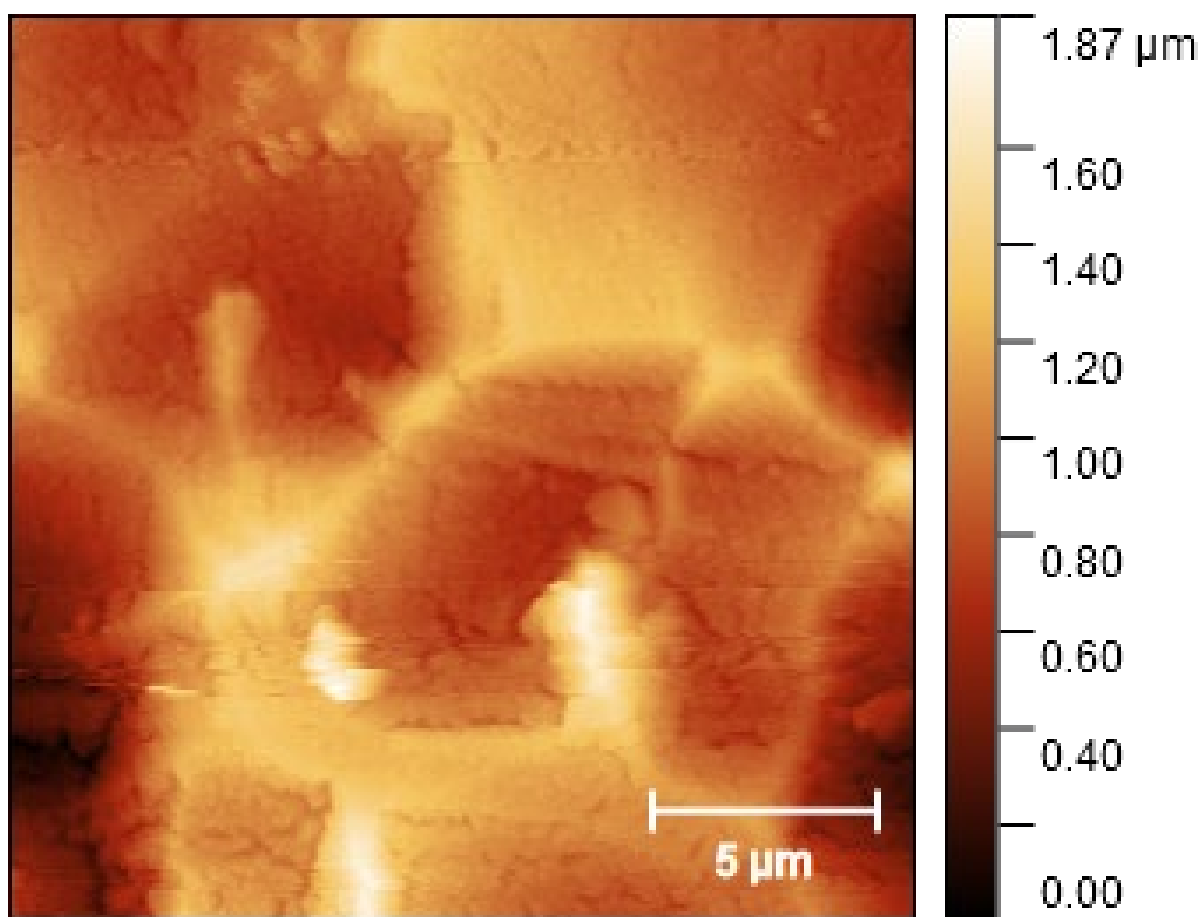


Рис. 3.9 Зразок отриманий в травнику HNO_3 з плівкою В12

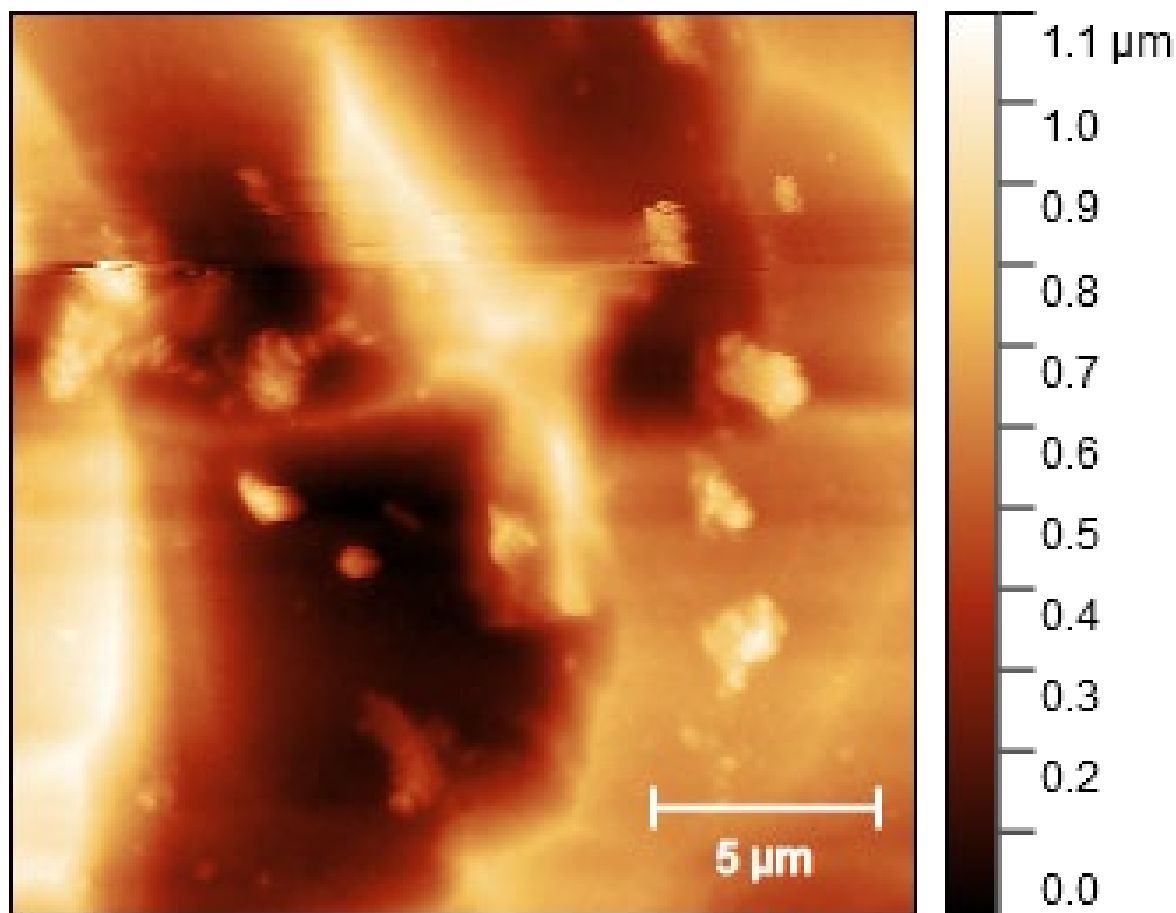


Рис. 3.10 Зразок отриманий в травнику $\text{NaNO}_2 + \text{KOH}$ з плівкою B12

3.3 Результати вимірювань

Всього було виготовлено 16 зразків, 8 зразків групи (А) та 8 зразків групи (В).

Структурно зразок складається з трьох основних шарів (знизу вверху):

1. p-Si: монокристалічна кремнієва підкладка р-типу , яка відіграє роль носія заряду.
2. Шар пористого кремнію: на поверхні p-Si методом хімічного або метал-стимульованого травлення утворюється пористий шар.
3. Плівка фталоціаніну кобальту (B12): поверх пористого кремнію нанесена тонка органічна плівка фталоціаніну кобальту

4. Точкові контакти: також на рисунку нижче видно два металеві мікроконтакти через які проводили вимірювання ВАХ.

точкові контакти на яких
проводились вимірювання

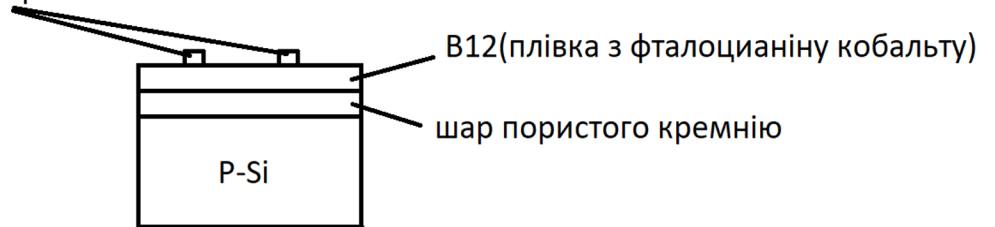


Рис. 3.11 Структура виготовлених зразків (відстань між точковими контактами 0.5 см.)

Схема вимірювання складається з:

1. джерело постійної напруги;
2. амперметр для вимірювання струму;
3. стенд для утримання зразків;
4. досліджуваний зразок, до якого при'днані контактні клеми для вимірювання ВАХ;

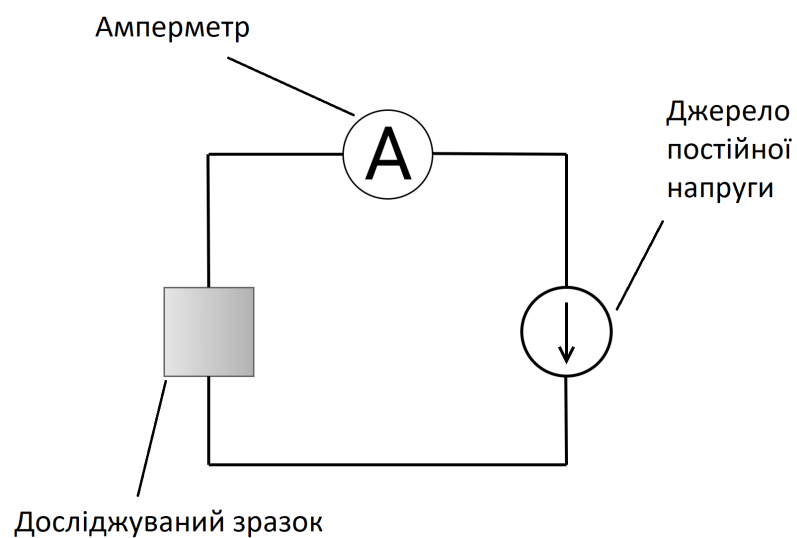


Рис. 3.12 Схема вимірювання ВАХ

3.3.1 Зразки на основі з пористого кремнію отриманого методом хімічного травлення

Табл. 3.1 Виміряні значення зразка HNO_3

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0,26	0,04
4	0,41	0,06
6	0,45	0,16
8	0,46	0,47
10	0,47	1,04
12	0,48	1,67
14	0,48	2,4
16	0,48	3,02
18	0,46	3,6
20	0,43	4,05

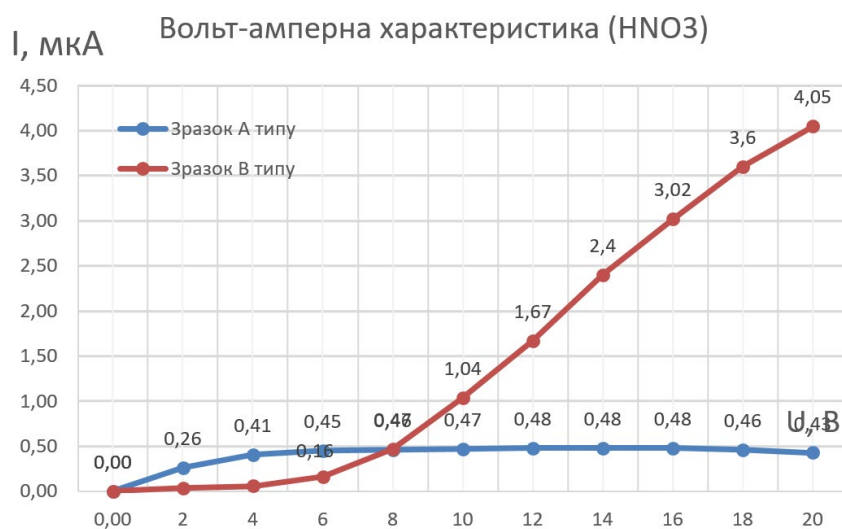
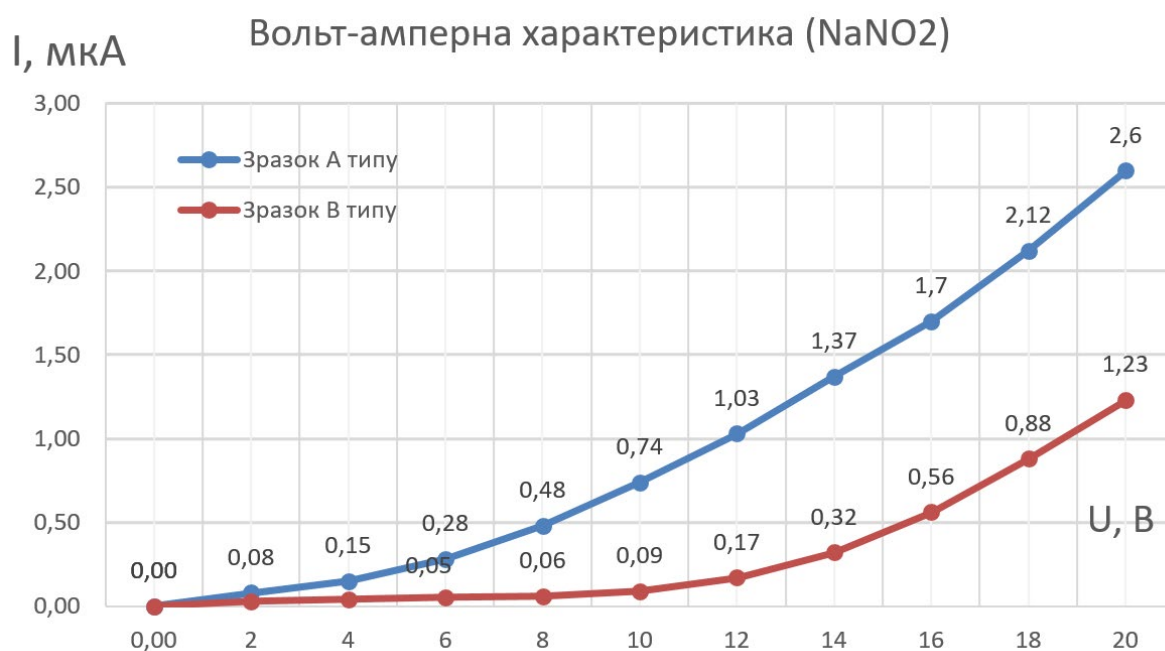
Рис. 3.13 Вольт-амперна характеристика (HNO_3)

Табл. 3.2 Виміряні значення зразка NaNO_2

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0,08	0,03
4	0,15	0,04
6	0,28	0,05
8	0,48	0,06
10	0,74	0,09
12	1,03	0,17
14	1,37	0,32
16	1,7	0,56
18	2,12	0,88
20	2,6	1,23

Рис. 3.14 Вольт-амперна характеристика (NaNO_2)

3.3.2 Зразки на основі з пористого кремнію отриманого методом метал-стимульованого хімічного травлення

Табл. 3.3 Виміряні значення зразка Ag

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0	0,08
4	0,02	0,16
6	0,11	0,28
8	0,28	0,53
10	0,41	0,88
12	0,62	1,25
14	0,85	1,65
16	0,94	2,2
18	1,33	2,59
20	1,5	3,05

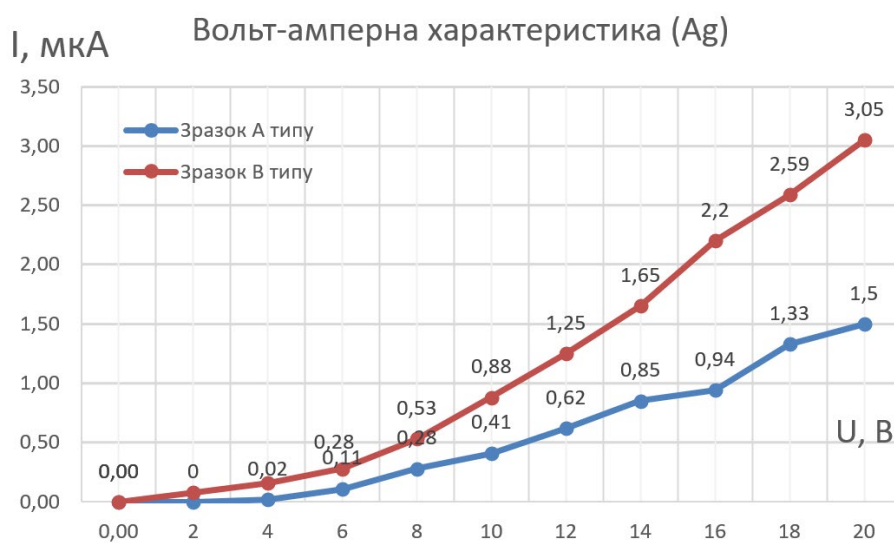


Рис. 3.15 Вольт-амперна характеристика (Ag)

Табл. 3.4 Виміряні значення зразка Cu

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0,01	0,03
4	0,02	0,04
6	0,02	0,04
8	0,02	0,06
10	0,03	0,07
12	0,03	0,09
14	0,04	0,16
16	0,07	0,2
18	0,28	0,33
20	0,7	0,54

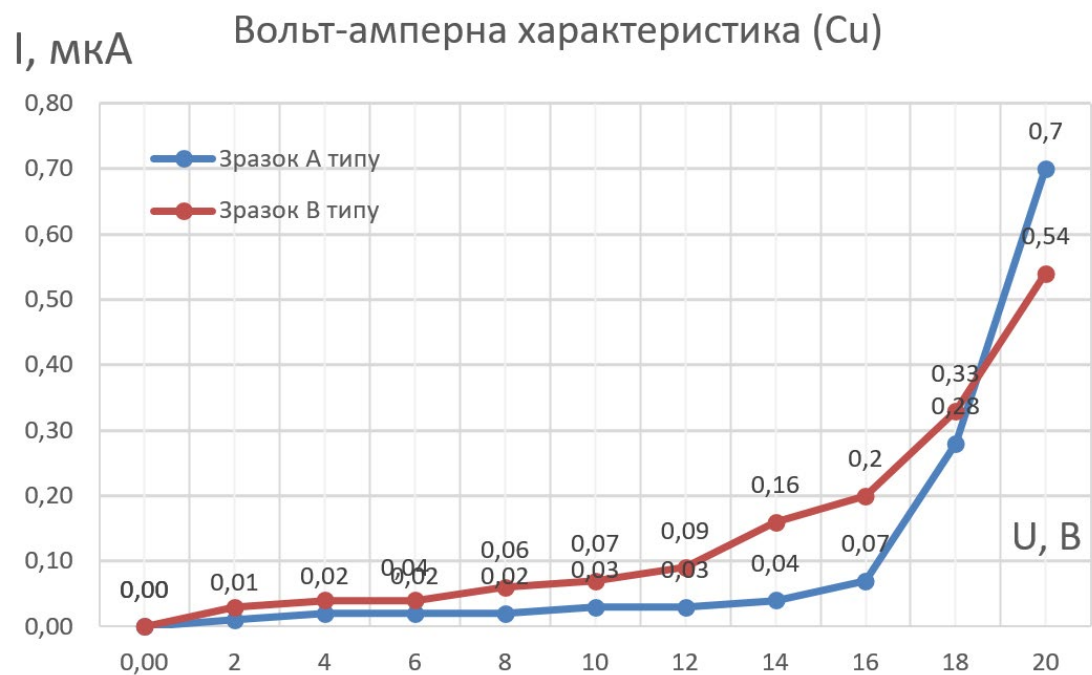


Рис. 3.16 Вольт-амперна характеристика (Cu)

3.3.3 Зразки на основі з пористого кремнію додатково оброблені лугом КОН

Табл. 3.5 Виміряні значення зразка HNO_3+KOH

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0,05	0,04
4	0,06	0,07
6	0,07	0,41
8	0,07	1,16
10	0,08	2
12	0,09	3
14	0,1	3,92
16	0,1	4,95
18	0,11	6,33
20	0,11	8,5

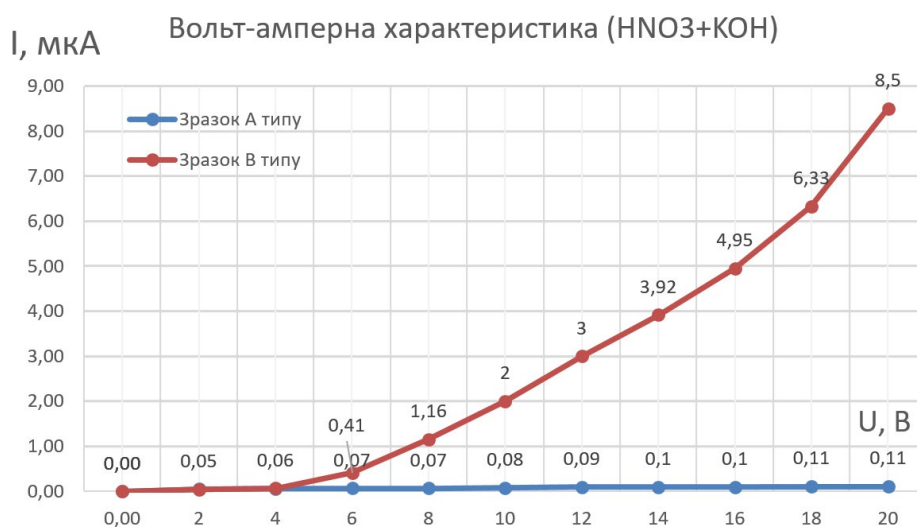
Рис. 3.17 Вольт-амперна характеристика (HNO_3+KOH)

Табл. 3.6 Виміряні значення зразка $\text{NaNO}_2 + \text{KOH}$

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0,07	0,15
4	0,10	1,75
6	0,16	6,5
8	0,25	14
10	0,37	20,5
12	0,58	26
14	0,64	30
16	0,7	33
18	0,65	35
20	0,65	40,5

Рис. 3.18 Вольт-амперна характеристика ($\text{NaNO}_2 + \text{KOH}$)

Табл. 3.7 Виміряні значення зразка Ag+KOH

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0,07	0,9
4	0,12	0,11
6	0,21	0,16
8	0,37	0,24
10	0,62	0,37
12	0,95	0,57
14	1,36	0,85
16	1,84	1,25
18	2,41	1,73
20	3,1	2,34

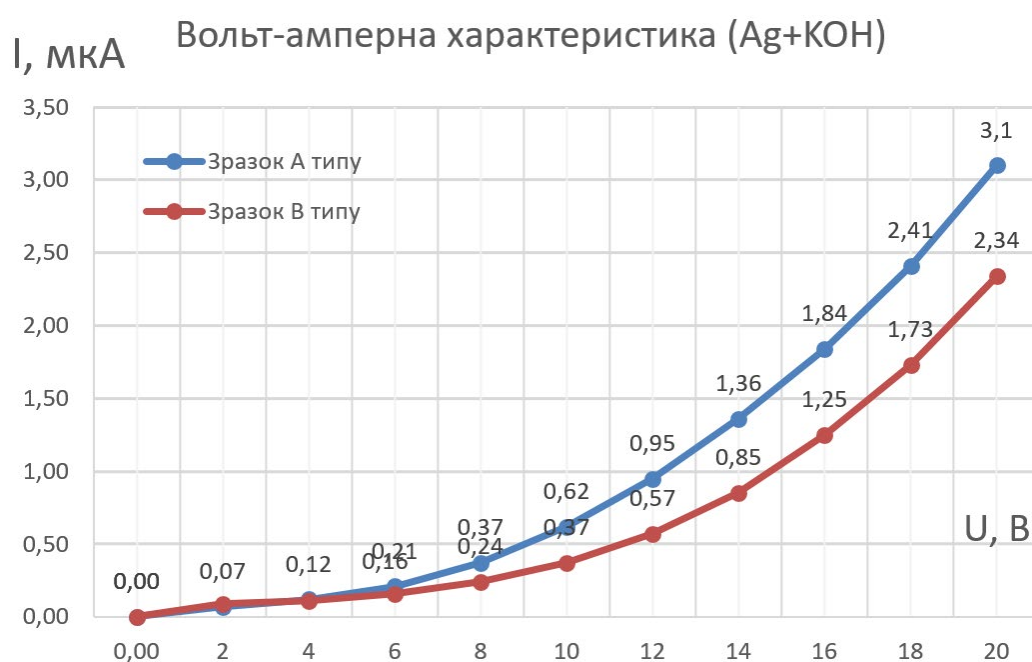


Рис. 3.19 Вольт-амперна характеристика (Ag+KOH)

Табл. 3.8 Виміряні значення зразка $\text{Cu}+\text{KOH}$

Напруга, В	Зразок А типу	Зразок В типу
	Струм, мкА	Струм, мкА
0	0	0
2	0,07	0,05
4	0,08	0,09
6	0,1	0,1
8	9,5	0,1
10	15,5	0,11
12	20,5	0,11
14	22	0,11
16	30	0,12
18	37	0,13
20	49	0,13

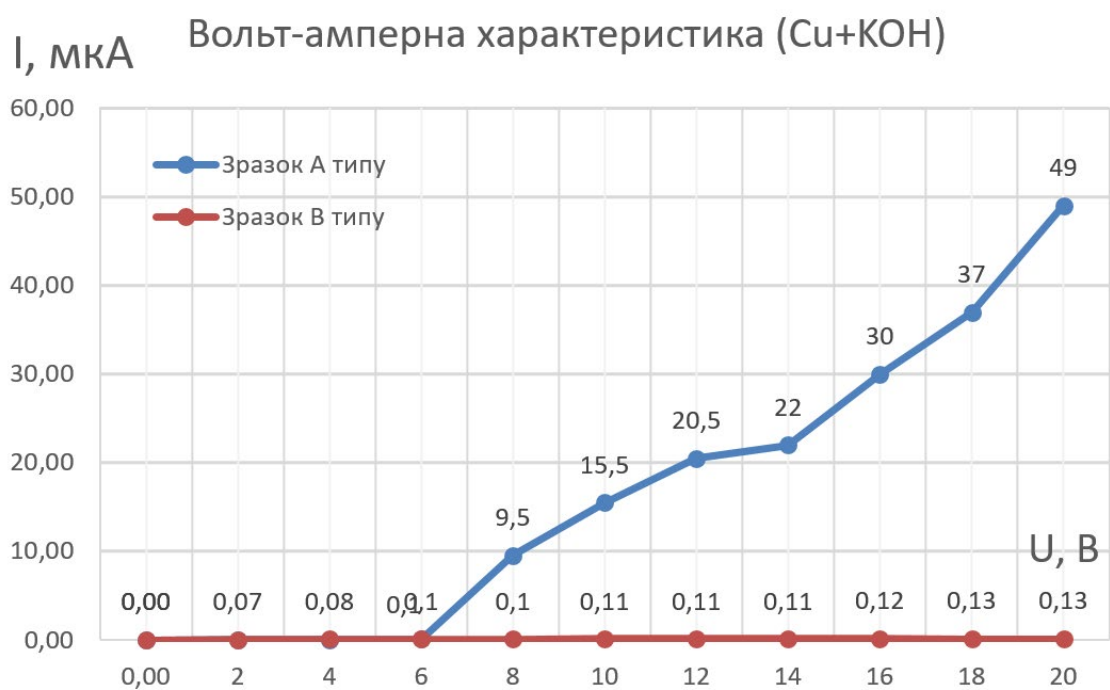
Рис. 3.20 Вольт-амперна характеристика ($\text{Cu}+\text{KOH}$)

Табл. 3.9 Виміряні значення зразка $\text{HNO}_3 + \text{KOH}$ без В12

Зразок $\text{HNO}_3 + \text{KOH}$ (без В12)	
Напруга, В	Струм, мА
0	0
2	0,02
4	0,09
6	0,323
8	0,676
10	0,99
12	1,356
14	1,826
16	2,255
18	2,733
20	3,398

Рис. 3.21 Вольт-амперна характеристика ($\text{HNO}_3 + \text{KOH}$ без В12)

3.3.4 Опір структур

Для оцінки електричних властивостей утворених шарів та порівняння різних структур був проведений розрахунок опору за ВАХ за формулою:

$$R = \frac{U}{I} = \frac{U_{20}-U_2}{I_{20}-I_2} \quad (3.6)$$

Табл. 3.10 Таблиця отриманих опорів всіх вимірних зразків

Опори (R=U/I) МОм		
Зразки	Група А	Група В
HNO3	466,67	3,6
NaNO2	6,53	13,45
Ag	10,07	5,05
Cu	11,94	17,02
HNO3+KOH	350	1,73
NaNO2+KOH	29,09	0,41
Ag+KOH	4,84	6,42
Cu+KOH	0,29	466,67

Порахуємо опір структури без шару В12:

$$R = \frac{20-4}{3,39-0,09} = 4,85 \text{ (КОм)} \quad (3.7)$$

Також порахуємо середній опір для зразків групи А та В за формулою:

$$R_c = \frac{R_1+R_2+\dots+R_n}{n} \quad (3.8)$$

Табл. 3.11 Таблиця порохованих середніх опорів зразків груп А та В

Пороховані середні опори МОм	
Група А	Група В
109,9	64,3

Згідно отриманих значень ВАХ, можна сказати, що підвищення концентрації розчину позитивно впливає на провідність зразків.

Як видно з таблиці опорів вольт-амперні зразки не дуже суттєво відрізняються один від одного але під час дослідження вольт амперної характеристики могли виникнути похибки, тому потрібне більш детальне дослідження цієї теми у наступних роботах.

Висновки до третього розділу

У результаті досліджень було відпрацьовано дві основні методики отримання пористих підкладок із р-типу кремнію: класичне хімічне травлення (із застосуванням HF/NaNO₂ та HF/HNO₃ сумішей) та метал-стимульоване травлення (MACE) з наночастинками Ag і Cu. Кожен із застосованих травників формує пористу структуру з індивідуальними морфологічними характеристиками: HF:NaNO₂:H₂O забезпечує вузькі й глибокі пори діаметром сотні нанометрів, тоді як HF:HNO₃:H₂O дає ширші макропори (кілька мікрометрів) залежно від співвідношення компонентів і тривалості обробки. Завдяки MACE вдалося одержати кремнієві нанодрти з високим ступенем витягнутості каналів, що

відкриває перспективи для подальшого підвищення площі поверхні та адгезії органічного шару.

Реалізована технологія осадження фталоціаніну кобальту (CoPc) на підкладки із пористого кремнію показала, що концентрація та тривалість насичення розчину мають вирішальний вплив на морфологію плівки і її електрофізичні властивості. Зразки групи А (3 % розчин CoPc, 90 хв) формували тонкі та відносно однорідні шари, тоді як у групі В (15 % – 14 днів насичення + 90 хв осадження) спостерігалось потовщення, але переважно зі зменшенням опору шару.

Вольт–амперні характеристики досліджених зразків продемонстрували, що нанесення шару CoPc більш ніж на порядок збільшує опір структури – з десятків кОм до сотень МОм. Водночас збільшення концентрації фталоціаніну кобальту збільшує провідність в середньому в 10 разів. Додаткова лужна обробка пористих шарів не має суттєвого впливу на електричні параметри структур

Найбільш провідними, а отже перспективними щодо подальшого застосування в технології фотоперетворювачів є структури з найбільш розвинутою пористою поверхнею, отримані хімічним травленням в травнику на основі HNO_3 або метал-стимульованим травленням з Ag.

ВИСНОВКИ

У підсумку: CoPc є надзвичайно стійким макроциклічним комплексом із планарною π -кон'югованою структурою і можливістю аксіального зв'язування лігандів. Поліморфізм (α - та β -фази) і периферійна функціоналізація дозволяють керувати морфологією плівок, міжмолекулярними взаємодіями та електронними характеристиками. CoPc демонструє яскраві УФ- та ІЧ-спектри, виражені Q- та S-смужки й багату електрохімію, що робить його перспективним для органічної електроніки та сенсорики.

Пористий Si із високою питомою площею поверхні утворюється як класичним електрохімічним, так і безструмовим хімічним травленням, а також методом MACE із метал-стимульованим впливом. Регулювання умов травлення (склад травника, струм, легування, термообробка) дає змогу отримувати пори від сотень нанометрів до кількох мікрометрів, що впливає на властивості підкладки.

Хімічне травлення HF/NaNO₂ та HF/HNO₃ формує вузькі глибокі й широкі макропори; MACE з Ag/Cu-наночастинками дозволяє створювати високо витягнуті кремнієві нанодроти.

Параметри осадження фталоціаніну кобальту (концентрація CoPc, тривалість насичення) суттєво впливають на морфологію плівки: короткочасне осадження дає тонкі однорідні шари, тривале насичення – товстіші, але з кращим проникненням в пори і нижчим опором

Вольт–амперні характеристики досліджених зразків продемонстрували, що нанесення шару CoPc більш ніж на порядок збільшує опір структури – з десятків кОм до сотень МОм. Водночас збільшення концентрації фталоціаніну кобальту збільшує провідність в середньому в 10 разів. Додаткова лужна обробка пористих шарів не має суттєвого впливу на електричні параметри структур

Найбільш провідними, а отже перспективними щодо подальшого застосування в технології фотоперетворювачів є структури з найбільш розвинутою пористою поверхнею, отримані хімічним травленням в травнику на основі HNO_3 або метал-стимульованим травленням з Ag.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖАРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ

1. Schmidt A. M., Calvete M. J. F. Phthalocyanines: An Old Dog Can Still Have New (Photo)Tricks!. *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 9. P. 2823. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules26092823>.
2. Balogun S. A., Fayemi O. E. Recent Advances in the Use of CoPc-MWCNTs Nanocomposites as Electrochemical Sensing Materials. *Biosensors*. 2022. Vol. 12, no. 10. P. 850. URL: <https://doi.org/10.3390/bios12100850>
3. Sakamoto K., Ohno-Okumura E. Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. *Materials*. 2009. Vol. 2, no. 3. P. 1127–1179. URL: <https://doi.org/10.3390/ma2031127>
4. Highly Sensitive NH₃ Detection Based on Organic Field-Effect Transistors with Tris(pentafluorophenyl)borane as Receptor / W. Huang et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, no. 36. P. 14650–14653. URL: <https://doi.org/10.1021/ja305287p>
5. Cobalt and Iron Phthalocyanine Derivatives: Effect of Substituents on the Structure of Thin Films and Their Sensor Response to Nitric Oxide / D. Klyamer et al. *Biosensors*. 2023. Vol. 13, no. 4. P. 484. URL: <https://doi.org/10.3390/bios13040484>
6. Heterostructures Based on Cobalt Phthalocyanine Films Decorated with Gold Nanoparticles for the Detection of Low Concentrations of Ammonia and Nitric Oxide / S. I. Dorovskikh et al. *Biosensors*. 2022. Vol. 12, no. 7. P. 476. URL: <https://doi.org/10.3390/bios12070476>
7. Joseph B., Menon C. S. Studies on the Optical Properties and Surface Morphology of Cobalt Phthalocyanine Thin Films. *E-Journal of Chemistry*. 2008. Vol. 5, no. 1. P. 86–92. URL: <https://doi.org/10.1155/2008/102948>

8. The molecular structure ordering and orientation of the metallophthalocyanine CoPc, ZnPc, CuPc, and MgPc thin layers deposited on silicon substrate, as studied by micro-Raman spectroscopy / M. Szybowicz et al. *Journal of Materials Science*. 2011. Vol. 46, no. 20. P. 6589–6595. URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5607-4>
9. Flexible cobalt-phthalocyanine thin films with high charge carrier mobility / A. Singh et al. *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, no. 22. P. 222102. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4767990>
10. High-temperature antiferromagnetism in molecular semiconductor thin films and nanostructures / M. Serri et al. *Nature Communications*. 2014. Vol. 5, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms4079>
11. A Comparative Study of the Semiconductor Behavior of Organic Thin Films: TCNQ-Doped Cobalt Phthalocyanine and Cobalt Octaethylporphyrin / M. E. Sánchez-Vergara et al. *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 24. P. 5800. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules25245800>
12. Structural and electrical properties of thermally evaporated cobalt phthalocyanine (CoPc) thin films / H. S. Soliman et al. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2006. Vol. 37, no. 1. P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1051/epjap:2006135>
13. Mitigating Cobalt Phthalocyanine Aggregation in Electrocatalyst Films through Codeposition with an Axially Coordinating Polymer / W. S. Dean et al. *Small*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/sml.202402293>
14. Steady/transient state spectral researches on the solvent-triggered and photo-induced novel properties of metal-coordinated phthalocyanines / H. Cao et al. *RSC Advances*. 2022. Vol. 12, no. 10. P. 5964–5970. URL: <https://doi.org/10.1039/d1ra08345g>

15. Investigation of negative magneto-conductance properties of cobalt phthalocyanine thin films / S. S. Rawat et al. SN Applied Sciences. 2020. Vol. 2, no. 4. URL: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2405-0>
16. Kam E., Altındal A., Sarı M. Comparison of cobalt phthalocyanine (CoPc) and reduced graphene oxide functionalized CoPc hybrid as sensing element for heavy metal ions in water. Synthetic Metals. 2025. Vol. 312. P. 117877. URL: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2025.117877>
17. Flexible gas sensor based on laser-induced graphene and cobalt phthalocyanine-MWCNTs composite for methanol detection at room temperature / T. Lu et al. Emergent Materials. 2025. URL: <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00986-6>
18. C P K. P., Aralekallu S., Koodlur Sannegowda L. Efficacy of Phthalocyanine-Based Catalysts in Electrochemical Sensors: A Comprehensive Review. Advanced Sensor Research. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/adsr.202400088>
19. Efficiency Enhancement in Organic Solar Cells by Use of Cobalt Phthalocyanine (CoPc) Thin Films / S. S. Rawat et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2020. Vol. 20, no. 6. P. 3703–3709. URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17517>
20. Effects of phthalocyanine nanostructure on photovoltaic performance of its polymer composite thin films / A. K. Zeinidenov et al. Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 267. P. 124680. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124680>
21. Chitosan, Glutamic Acid/Monocarboxylic Cobalt-Phthalocyanine, and Carboxymethyl Cellulose as Innovative Antimicrobial Amide Biocomposites / M. A. Abd El-Ghaffar et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2024. URL: <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03239-5>

22. Impact of Pore Size and Surface Chemistry of Porous Silicon Particles and Structure of Phospholipids on Their Interactions / D. Liu et al. ACS Biomaterials Science & Engineering. 2018. Vol. 4, no. 7. P. 2308–2313. URL: <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00343>
23. Feng Z. C., Tsu R. Porous Silicon. WORLD SCIENTIFIC, 1994. URL: <https://doi.org/10.1142/2241>
24. Kuntiyi O., Zozulya G., Shepida M. Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching. Advances in Materials Science and Engineering. 2022. Vol. 2022. P. 1–15. URL: <https://doi.org/10.1155/2022/1482877>
25. Shih S, Jung KH, Hsieh TY, Sarathy J, Campbell JC, Lockwood DJ. Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon. Applied Physics Letters. 1992;60(15):1863-1865. DOI: 10.1063/1.107162
26. Karbassian F. Porous Silicon. Porosity - Process, Technologies and Applications. 2018. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72910>
27. Zhang XG. Morphology and formation mechanisms of porous silicon. Journal of the Electrochemical Society. 2004;151(1):C69-C80. DOI: 10.1149/1.1632477
28. Lehmann V, Stengl R, Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. Materials Science and Engineering B. 2000;69-70:11-22. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00286-X
29. Rahmani N., Dariani R. S. Porosity-dependent fractal nature of the porous silicon surface. AIP Advances. 2015. Vol. 5, no. 7. P. 077112. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4926460>