

## АНАЛИЗ ПОРИСТОГО НАНОКРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В. М. Ротштейн\*, Т. К. Турдалиев, Х. Б. Ашуров

УДК 535.375.5;620.3

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-1-51-56>

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан,  
Ташкент, Узбекистан; e-mail: vladimir.rotshteyn@gmail.com

(Поступила 16 сентября 2021)

Представлены технологии получения наноструктурированного кремния, в том числе пористого нанокремния. Описан способ синтеза пористого нанокремния методом электрохимического травления. Приведены основные параметры генерации пористого кремния с заданными характеристиками. Описаны результаты исследований образцов наноструктурированного пористого кремния, проведенных с использованием спектрометра InVia Raman Renishaw, позволяющего регистрировать и идентифицировать как аморфную, так и кристаллическую фазовую составляющую в образцах. По результатам гранулометрических исследований установлена кристаллическая структура образцов. Аппроксимацией спектров комбинационного рассеяния света подтверждено отсутствие аморфного кремния в исследуемых образцах. В спектрах комбинационного рассеяния света образцов наблюдается сдвиг линий в сторону меньших энергий, характерный для наночастиц при уменьшении их размеров. В спектрах фотолюминесценции синтезированных образцов пористого кремния наблюдается устойчивая интенсивная полоса в области 700—900 нм, что подтверждает нанокристаллический характер образцов. Продемонстрирована эффективность и чувствительность спектроскопии комбинационного рассеяния света, позволяющей регистрировать даже незначительные изменения в кристаллической и аморфной фракциях кремниевых структур.

**Ключевые слова:** пористый кремний, нанокремний, электрохимическое травление, наноструктуры, спектроскопия комбинационного рассеяния света, фотовольтаика, спектр фотолюминесценции, спектр комбинационного рассеяния, гранулометрический контроль.

The technologies of obtaining nanostructured silicon, including porous nanosilicon are presented. The method for the synthesis of porous nanosilicon using electrochemical etching is described. The main parameters of the generation of porous silicon with specified characteristics are given. The results of the study of nanostructured porous silicon samples using a Renishaw InVia Raman Spectrometer are described in detail. This spectrometer permits to register and identify both amorphous and crystalline phase components in the samples. According to the results of granulometric studies, the crystal structure of the samples is established. The approximation of the Raman spectra confirms the absence of amorphous silicon in the samples under study. In the Raman spectra of the samples, a shift of lines towards lower energies is observed, which is characteristic of nanoparticles with a decrease in their size. The photoluminescence spectra of the synthesized samples of porous silicon exhibit a stable intense band in the range 700—900 nm, which confirms the nanocrystalline nature of the samples. We demonstrate the efficiency and sensitivity of Raman spectroscopy, which makes it possible to register even insignificant changes in the crystalline and amorphous fractions of silicon structures.

**Keywords:** porous silicon, nanosilicon, electrochemical etching, nanostructures, Raman spectroscopy, photovoltaics, photoluminescence spectrum, Raman spectrum, particle size control.

---

## ANALYSIS OF POROUS NANOSILICON BY RAMAN SPECTROSCOPY

V. M. Rotshteyn\*, T. K. Turdaliev, Kh. B. Ashurov (Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan; e-mail: vladimir.rotshteyn@gmail.com)

**Введение.** На протяжении многих лет интерес к нанокристаллическому кремнию остается стабильно высоким, что проявляется в большом количестве работ, посвященных исследованию способов его получения и анализа. Квантоворазмерные эффекты, присущие нанокристаллическому кремнию, обеспечивают его успешное применение как в микроэлектронике и оптоэлектронике, так и в медицине и биологии [1—5].

Пористый кремний (ПКр) благодаря своим уникальным свойствам успешно используется в светоизлучающих диодах и фотоэлектрических преобразователях в качестве широкозонного материала, антиотражающего слоя для увеличения эффективности фотоэлектрических преобразователей, буферного слоя при изготовлении фотоэлектрических преобразователей [6—13], для создания эффективных люминесцентных структур, интегрированных в кремниевую оптоэлектронику [14], а также структур, содержащих слои ПКр, используемые для регистрации электромагнитного сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения [15], изменения вольт-амперных характеристик приборов за счет адсорбции на поверхности пленки ПКр различных химических веществ [16—18], для решения широкого спектра биологических и медицинских задач в области диагностики и лечения заболеваний, имплантологии, биомолекулярного скрининга [19]. Особое внимание привлекает нанокристаллический ПКр, стенки пор которого представляют собой неупорядоченную систему квантоворазмерных кристаллов [20]. К характерным особенностям нанокристаллического ПКр можно отнести наличие значительной площади поверхности, что связано непосредственно с его пористой структурой, а также увеличение ширины запрещенной зоны. Поэтому можно предположить, что применение нанокристаллического ПКр позволит объединить и использовать уникальные характеристики нанокристаллического кремния и ПКр.

ПКр хорошо изучен, существует множество методов его получения (см., например, [21, 22]). Слои ПКр включают в себя кристаллический кремний, стереохимический и дефектный оксид кремния, а также разупорядоченный и аморфный кремний [23]. В связи с этим актуальны создание технологии, позволяющей получать наноструктурированный ПКр с известными параметрами, такими как размерность наночастиц кремния и присутствие аморфной фазы, а также контроль параметров синтезируемого наноструктурированного ПКр. Проведение гранулометрического контроля обеспечивает выбор технологических параметров, позволяющих синтезировать наночастицы кремния заданных размеров. В этом случае применение наноструктурированного ПКр, для которого характерна фотолюминесценция, позволяет увеличить эффективность солнечных фотовольтаических структур за счет вторичного излучения.

**Эксперимент.** Среди способов получения ПКр наиболее распространен метод электрохимического травления монокристаллического кремния. Свойства образующегося данным методом ПКр непосредственно зависят от целого ряда соответствующих параметров процесса, таких как состав раствора электролита, время травления, ток травления, а также характеристики самой кремниевой пластины. Выбор параметров основан на результатах спектрометрического контроля за кристаллическостью и размерностью ПКр, получаемого в результате экспериментов. Ниже описана завершающая серия экспериментов и приведены результаты контрольных спектрометрических исследований, указывающие на возможность получения нанокристаллического ПКр.

Синтез образцов ПКр осуществлен с использованием стандартной ячейки для электрохимической обработки [24]. В качестве исходного материала взяты кремниевые пластины промышленного образца марки КЭС 0,01 (111). Электролитом служил раствор, состоящий из плавиковой и уксусной кислот и воды, приготовленный в соотношении 1:1:2. Для предварительной очистки поверхности образцы до начала травления помещались в раствор электролита на 5 мин. Травление осуществлялось при постоянной плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$  и времени 15 (образец 1), 30 (2), 60 (3) и 120 с (образец 4). После завершения травления образцы промывались в деионизированной воде и подвергались сушке в муфельной печи при температуре  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Для предотвращения пассивации ПКр кислородом воздуха, приводящей к образованию аморфного слоя на поверхности структур ПКр, термический нагрев образцов проводился в атмосфере аргона. Исследование полученных образцов ПКр проводилось с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), обеспечивающей определение ряда свойств кремниевых структур, таких, например, как напряжение, обусловленное структурными и температурными напряжениями, возникновение которых возможно на любом этапе — от стадии изготовления кремниевых пластин до завершения получения пленочных покрытий из ПКр; долевое соотношение аморфного и кристаллического кремния, а также размер кри-

сталлов. Изменения положения и формы спектральных линий позволяют определять, в том числе количественно, гранулометрические и фазовые характеристики объектов исследования.

Исследование образцов проводилось с использованием спектрометра InVia Raman (Renishaw, Великобритания) с разрешением  $\leq 0.5 \text{ см}^{-1}$  в видимом диапазоне. Светосила  $>30\%$  обеспечивает высокое разрешение при максимальной стабильности. Воспроизводимость  $\leq 0.1 \text{ см}^{-1}$ . В ходе измерений использованы лазер Spectrum Stabilized Laser Module с  $\lambda = 785 \text{ нм}$ , дифракционная решетка с периодом 1200 штр./мм, в качестве регистрирующего устройства — штатный детектор Renishaw CCD Camera. Мощность лазера 1 мВт. Применялся объектив  $\times 50$ . Время экспозиции 10 с, диаметр пятна лазера на образце 60 мкм.

Для исследований образцов ПКр на наличие эффекта фотолюминесценции в качестве источника возбуждения использованы He–Cd-лазер с  $\lambda_{\text{изл}} = 325 \text{ нм}$ , номинальной энергией 20 мВт и диаметром пучка на выходе 1.2 мм, дифракционная решетка с периодом 1200 штр./мм, в качестве регистрирующего устройства — штатный детектор Renishaw CCD Camera. Лазерный луч фокусировался на поверхность образцов в пятно диаметром 10 мкм. Мощность излучения на поверхности образца варьировалась в зависимости от выходного сигнала на детекторе. Объектив  $\times 150$  использован для фокусировки возбуждающего света (325 нм) и сбора рассеянного излучения. Время экспозиции 10 с, режим “extended” позволяет проводить измерения в требуемом диапазоне длин волн. Образцы ПКр исследованы методом КР при одинаковых режимах измерений. Условие единообразия режимов измерений соблюдалось и при исследовании фотолюминесценции образцов ПКр.

**Результаты и их обсуждение.** Спектры КР образцов 1—4 (рис. 1) демонстрируют относительно симметричные пики. Известно, что спектр КР аморфного кремния в нанокompозитах кремния, как правило, характеризуется четырьмя полосами [25]. Полоса  $480 \text{ см}^{-1}$  связана с максимумами плотности состояний поперечных оптических фононов (режим TO),  $380 \text{ см}^{-1}$  — продольных оптических фононов (режим LO),  $301 \text{ см}^{-1}$  — продольных акустических фононов (режим LA) и  $150 \text{ см}^{-1}$  — с максимумами плотности состояний поперечных акустических фононов (режим TA). При этом наиболее интенсивный пик располагается на  $480 \text{ см}^{-1}$ . Это используется для обнаружения аморфной составляющей в структуре образцов, для определения соотношения аморфной и кристаллической составляющих в структуре образцов кремния и в качестве показателя наличия кристаллической фракции в различных фотовольтаических структурах, в частности, для получения представления об их электрических свойствах. Для этого необходимо определить и сопоставить интегральные интенсивности полос, соответствующих кристаллическому и аморфному пикам.

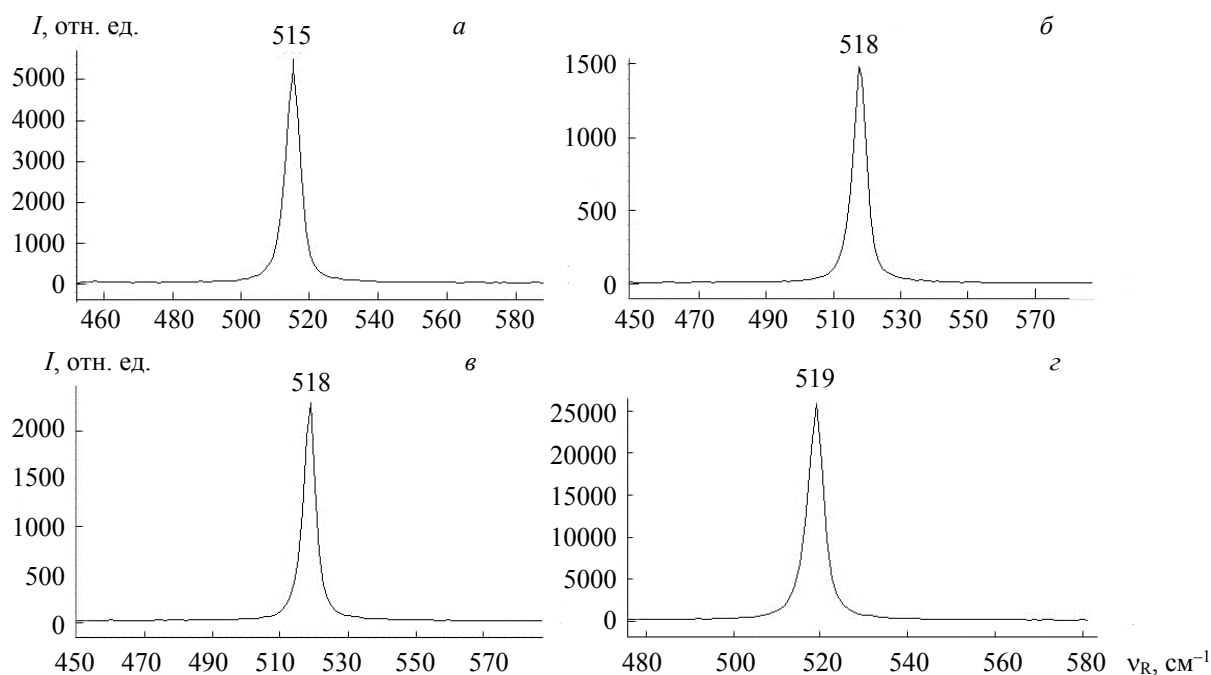


Рис. 1. Спектры КР образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г)

Результаты аппроксимации спектров КР четырех образцов ПКр, выполненной с использованием штатной опции программного обеспечения спектрометра InViaRaman, подтверждают отсутствие аморфного кремния в образцах. На рис. 2 представлены результаты аппроксимации спектра КР образца 4. Линия  $514\text{ см}^{-1}$  соответствует нанокристаллической фазе, а максимум при  $523\text{ см}^{-1}$  связан с дефектами кристаллической фазы. Как уже отмечалось, линии, соответствующие аморфной фазе, в полученных спектрах не наблюдались. Можно сделать вывод, что выращенные образцы имеют нанокристаллическую структуру и не имеют аморфную составляющую. Спектроскопия КР может быть успешно использована для гранулометрического контроля объектов.

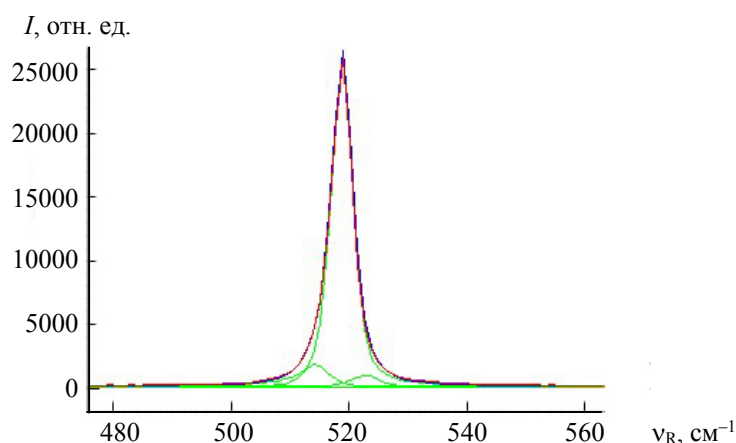


Рис. 2. Результаты аппроксимации спектра КР образца 4

Для объемного монокристаллического кремния в спектре КР проявляется резкая и симметричная полоса  $\sim 520\text{ см}^{-1}$ . Длинноволновый сдвиг в спектрах КР нанокристаллов кремния зависит от размера наночастиц [23, 26, 27]. Уменьшение размера частиц приводит к смещению сдвига в сторону уменьшения энергий. Теоретические и экспериментальные результаты [23, 26, 27] позволяют с достаточно высокой степенью точности определять размеры наночастиц по соответствующим красным сдвигам. Таким образом, с помощью КР-спектроскопии можно получить экспериментальную информацию как функцию размера частиц через величину сдвига максимума от полосы, соответствующей кристаллическому кремнию. По данным [23, 26, 27] можно с определенной долей уверенности предположить, что размер наночастиц образцов ПКр 25—40 нм. С учетом красного длинноволнового сдвига и того, что в процессе травления возможно образование кристаллов кремния различных размеров, можно объяснить уширение пиков в спектрах КР. Определенный вклад в уширение полос вносят и дефекты кристаллической фазы.

В результате анализа спектров КР показано значительное различие в интенсивностях полосы, соответствующей образцу, полученному при длительности процесса травления 15 с, демонстрирующей максимальную интенсивность  $\sim 5000$  отн. ед., и полос, полученных при длительности процесса травления 30, 60 и 120 с и максимальных интенсивностях  $\sim 15000$ , 24000 и 25000 отн. ед. соответственно, с выходом на плато. Можно предположить, что увеличение интенсивности полос связано с ростом толщины соответствующих пленок ПКр от 0.7 до 2.4 мкм. Данный результат важен для оптимизации параметров технологического процесса синтеза пористого нанокремния.

Исследованы также спектры фотолюминесценции образцов ПКр (рис. 3). Как видно, образцы обладают устойчивой интенсивной фотолюминесценцией в области 700—900 нм с максимумами  $\sim 771$ — $772$  нм, что является характерной особенностью фотолюминесценции нанокристаллических кремниевых структур [28]. Согласно [28], данная фотолюминесценция связана с излучательной рекомбинацией в наноразмерных кристаллах кремния. Максимумы фотолюминесценции в области 771—772 нм свидетельствуют о том, что в фазовый состав образцов не входит дефектный оксид кремния, присутствие которого в поверхностном слое ПКр, как известно [29, 30], способствует снижению фотолюминесцентных свойств и приводит к смещению максимума фотолюминесценции в коротковолновую сторону. На нанокристаллическую структуру образцов указывает и то, что, согласно квантоворазмерной модели, причиной фотолюминесценции в наночастицах кремния являются раз-

мерные ограничения, из-за которых усиливается перекрывание электронных и дырочных волновых функций и повышается скорость излучательных процессов релаксации [31—33].

Большая ширина полосы излучения предположительно обусловлена не механизмами радиационных процессов, а уширением спектральных линий из-за неомогенности материала и разброса размеров и формы наночастиц. Существует ряд альтернативных моделей для описания возникновения люминесценции, одна из которых предполагает появление фотолюминесценции в результате связей между водородом и кремнием. При этом условием их возникновения является образование аморфного слоя на поверхности структур ПКр. Подобное имеет место при гидрировании ПКр [34]. Согласно другой модели [35, 36], наличие дефектов на границе между кремнием и оксидом кремния является причиной возникновения фотолюминесценции. Можно предположить, что корректный выбор применимости той или иной модели для каждого рассматриваемого случая возможен только с учетом конкретных условий получения ПКр.

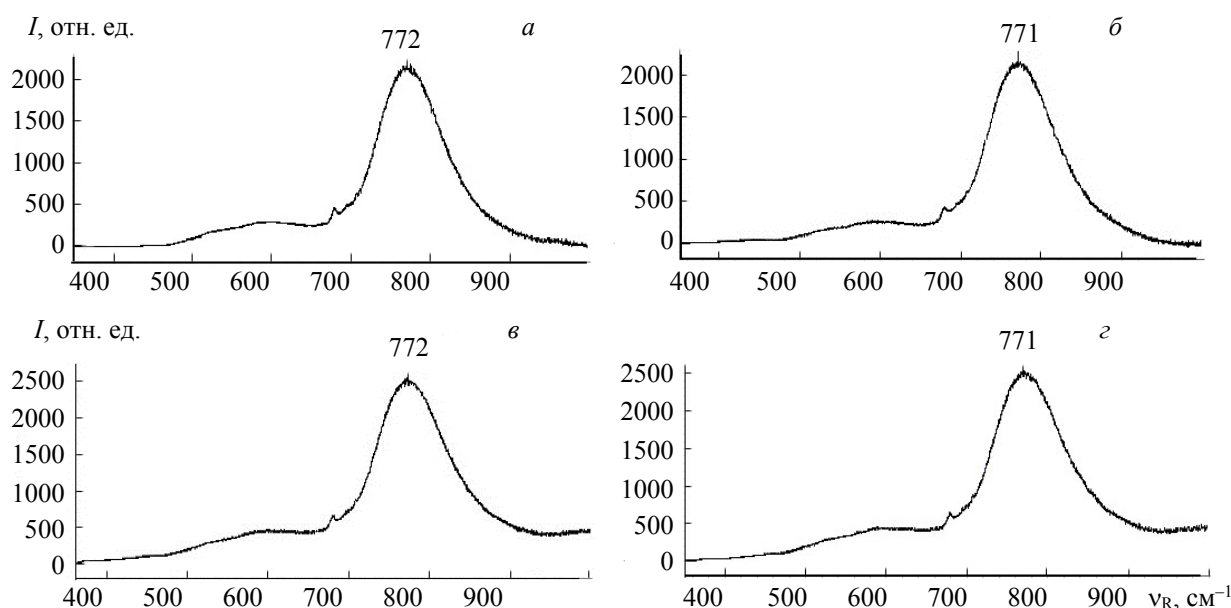


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (з)

**Заключение.** Представлены основные параметры, используемые при получении наноструктурированного пористого кремния методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния. Образцы пористого кремния исследованы на спектрометре InVia Raman методом комбинационного рассеяния света, позволяющим регистрировать и идентифицировать как аморфную, так и кристаллическую фазовую составляющую. Результаты, в том числе гранулометрические, показали, что образцы имеют кристаллическую структуру, а уширение пиков комбинационного рассеяния свидетельствует о размерном разнообразии наночастиц пористого кремния в образцах, а также о наличии дефектов кристаллической фазы. Аппроксимация спектров комбинационного рассеяния света подтверждает отсутствие аморфного кремния в образцах. Синтезированные образцы пористого кремния демонстрируют устойчивую интенсивную фотолюминесценцию в области 700—900 нм, что подтверждает нанокристаллический характер образцов пористого кремния. Положение максимумов фотолюминесценции в области 771—772 нм указывает на отсутствие в фазовом составе образцов дефектного оксида кремния, при наличии которого в поверхностном слое снижаются фотолюминесцентные свойства пористого слоя и максимум фотолюминесценции смещается в область меньших длин волн. Полученные образцы по характеристикам соответствуют нанокристаллическому пористому кремнию.

- [1] **В. П. Афанасьев, Е. И. Теруков, А. А. Шерченков.** Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния, Санкт-Петербург, СПбГЭТУ, ЛЭТИ (2011) 142—151
- [2] **А. А. Ищенко, Г. В. Фетисов, Л. А. Асланов.** Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля, Москва, Физматлит (2011) 93—107
- [3] **Arvind Shah.** Thin-film Silicon Solar Cells, EPFL Press (2010)
- [4] **С. В. Заботнов, Ф. В. Кашаев, Д. В. Шулейко, М. Б. Гонгальский, Л. А. Головань, П. К. Кашкаров, Д. А. Логинова, П. Д. Агрба, Е. А. Сергеева, М. Ю. Кириллин.** Квант. электрон., **47**, № 7 (2017) 638—646
- [5] **N. V. Sharonova, A. A. Ischenko, E. Y. Yagudaeva, S. V. Sizova, E. V. Smirnova, A. Y. Ermakova, A. P. Sviridov, V. P. Zubov.** Изв. вузов. Химия и хим. технология, **62**, № 9 (2019) 86—96, <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196209.5929>
- [6] **N. V. Latukhina.** Proc. Eng., **104** (2015) 157—161
- [7] **Н. В. Латухина.** Материалы XVI Всерос. молод. Самарского конкурса-конф. науч. работ по оптике и лазерной физике, Самара, 13—17 ноября 2018 г., Москва, Физ. ин-т РАН (2018) 136—141
- [8] **N. V. Latukhina.** Photon. Rus., **12**, N 5 (2018) 508—513
- [9] **H. J. Kim.** Thin Solid Films, **511** (2006) 411—414
- [10] **H. Degans.** Photovoltaic. Int. J., August (2008) 83—85
- [11] **R. Chaoui.** Desalination, **209** (2007) 118—121
- [12] **R. S. Dubey.** J. Optoelectron. Biomed. Mater., **1** (2009) 8—14
- [13] **M. Lipinski.** Optoelectron. Rev., **8**, N 4 (2000) 418—420
- [14] **S. A. Sokolov, R. Rösslhuber, D. M. Zhigunov, N. V. Latukhina, V. Yu. Timoshenko.** Thin Solid Films, **562** (2014) 462—466
- [15] **С. Ашмонтас.** Письма в ЖТФ, **32**, № 14 (2006) 8—14
- [16] **Д. И. Биленко.** ФТП, **41**, № 8 (2007) 945—949
- [17] **Д. И. Биленко.** ФТП, **39**, № 7 (2005) 834—838
- [18] **В. В. Болотов.** ФТП, **41**, № 8 (2007) 981—983
- [19] **О. И. Ксенофонтова, А. В. Васин, В. В. Егоров, А. В. Бобыль, Ф. Ю. Солдатенков, Е. И. Теруков, В. П. Улин, Н. В. Улин, О. И. Киселев.** ЖТФ, **84**, № 1 (2014) 67—78
- [20] **В. В. Трегулов.** Вестн. МГОУ. Сер. Физика-Математика, № 1 (2015)
- [21] **Leigh Canham.** Handbook of Porous Silicon, ISBN 978-3-319-71380-9 (2018) 3—37
- [22] **Р. И. Баталов, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, В. В. Воробьев, Ю. Н. Осин, Д. В. Лебедев, А. А. Бухараев, А. Л. Степанов.** Изв. ВУЗов. Матер. электрон. техн., **4** (2014) 278—283, <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2014-4-278-283>
- [23] **Giuseppe Faraci, Santo Gibilisco, Paola Russo, Agata R. Pennisi, Salvo La Rosa.** Phys. Rev. B, **73** (2006) 033307(1—4), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.033307>
- [24] **В. В. Трегулов.** Пористый кремний: технология, свойства, применение, монография, Рязань, Министерство образования и науки РФ, Рязанский гос. ун-т им. С. А. Есенина (2011) 4—9
- [25] **V. A. Volodin, D. I. Koshelev.** J. Raman Spectrosc., **44**, N 12 (2013) 1760—1764
- [26] **C. Meiera, S. Lüttjohanna, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, H. Wiggersb.** Physica E, **32** (2006) 155—158, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.12.030>
- [27] **P. Mishra, K. P. Jain.** Mater. Sci. Eng. Eng. B, **95** (2002) 202—213, [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00234-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00234-9)
- [28] **Y.-J. Jung, J.-H. Yoon, R. G. Elliman, A. R. Wilkinson.** J. Appl. Phys., **104** (2008) 083518
- [29] **S. Yu. Turishchev, A. S. Lenshin, E. P. Domashevskaya.** Phys. Status Solidi C, **6**, N 7 (2009) 1651—1655, <https://doi.org/10.1002/pssc.200881015>
- [30] **V. A. Moshnicov, I. Gracheva, A. S. Lenshin, Y. M. Spivak.** J. Non-Crystal. Solids, **358**, N 3 (2012) 590—595
- [31] **D. Jurbergs, E. Rogojina.** Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 233116(1—3), <https://doi.org/10.1063/1.2210788>
- [32] **Г. А. Качурин, В. А. Володин, Д. И. Тетельбаум.** ФТП, **39**, № 5 (2005) 582—586
- [33] **Н. Е. Корсунская, Т. Р. Стара, Л. Ю. Хоменкова, Е. В. Свеженцова, Н. Н. Мельниченко, Ф. Ф. Сизов.** ФТП, **44**, № 1 (2010) 82—86
- [34] **J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine.** Appl. Surface Sci., **120** (1997) 191—198
- [35] **V. M. Kashkarov, I. V. Nazarikov, A. S. Lenshin, V. A. Terekhov, S. Yu. Turishchev, B. L. Agapov, K. N. Pankov, E. P. Domashevskaya.** Phys. Status Solidi C, **6**, N 7 (2009) 1557—1560
- [36] **А. С. Леньшин, Е. В. Мараева.** Изв. СПбГЭТУ, № 6, ЛЭТИ (2011) 9—16