

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ И НАНОПОРОШКОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2017 А. С. Леншин¹, П. В. Середин¹, А. О. Белорус²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: top_92@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2017

Аннотация. В работе методами рентгеновской дифракции и УФ-спектроскопии проведены исследования образцов пористого кремния с двумя различными размерами пор и полученных из них нанопорошков. Установлены разупорядочение кристаллов в пористом слое относительно исходной подложки в результате электрохимического формирования пористого слоя, особенности спектров оптического поглощения пористых слоев и нанопорошков и различия между ними.

Ключевые слова: пористый кремний, нанопорошки, спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является использование биосовместимых и растворимых в организме наноструктур, в том числе наноструктур и нанопорошков кремния в качестве средств для диагностики различных заболеваний и точечной доставки в проблемную область лекарств и красителей. Данная проблематика активно обсуждается в России и мире [1–4], и некоторые закономерности об исследуемых в работе объектах уже достаточно хорошо изучены: возможный состав поверхностных связей, естественное старение на атмосфере, удельная поверхность частиц в зависимости от технологии получения, поведение частиц в тестовых средах, данные о фазовом составе и люминесценции [5–8].

Однако существует ряд вопросов, которые необходимо прояснить для дальнейшего совершенствования технологии получения наноструктур для медицинских применений, в том числе вопросы об особенностях формирования и структуре образцов, полученных по конкретным методикам, а также оптических свойств таких материалов, установить возможные отличия в структуре и свойствах нанопорошка пористого кремния от исходного пористого слоя, отработать методики получения порошков определенного размера.

Целью исследования было установление влияния электрохимического травления на кристаллическую структуру пористого кремния при различных методиках, особенностей оптического поглощения полученных образцов, и особенностей изменения оптических свойств при измельчении пористого слоя в порошок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы пористого кремния получены методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния марки КЭФ <100> с удельным сопротивлением 0.2 Ом·см с одинаковыми плотностью тока $j = 25$ мА/см² и временем травления 10 минут. В качестве растворов травления использовались спиртовой раствор плавиковой кислоты с добавлением перекиси водорода [5, 9] для «мезопористого кремния» с диаметрами пор 50–150 нм и раствор диметилформамида [5, 10] для «макропористого» с размером пор ~250 нм (рис. 1).

РЭМ изображения образцов получены на микроскопе JEOL JSM 6380LV. Структурную диагностику полученных образцов мы проводили методами рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 с кобальтовой трубкой. Исследо-

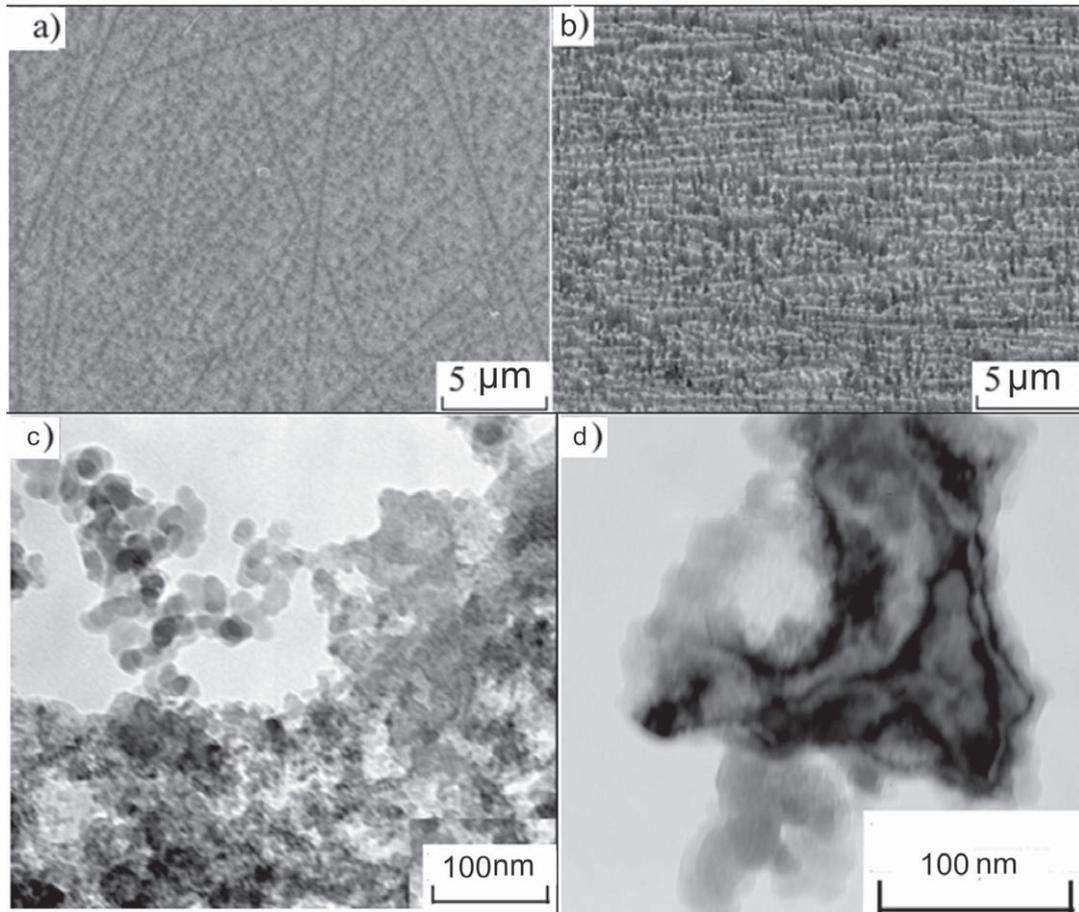


Рис. 1. *a)* РЭМ изображение поверхности «мезопористого» кремния; *b)* РЭМ изображение поверхности «макропористого» кремния; *c)* ПЭМ изображение порошка «мезопористого» кремния; *d)* ПЭМ изображение порошка «макропористого» кремния

[**Fig. 1.** *a)* SEM image of the surface of “mesoporous” silicon; *b)* SEM image of the surface of “macroporous” silicon; *c)* TEM image of the “mesoporous” silicon powder; *d)* TEM image of the “macroporous” silicon powder]

вания нанопорошков кремния были выполнены на электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss.

Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 190–900 нм методом УФ-спектроскопии с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80°. При этом рабочая схема приставки позволяет получать абсолютное отражение. Для изучения оптических свойств в УФ-диапазоне у сформированных методом анодного травления слоев был использован отработанный нами подход с применением методики съемки на отражение [11–13]. Эта методика позволяет получить информацию от пленок и слоев, нанесенных/сформированных на оптически более плотных и объемных подложках.

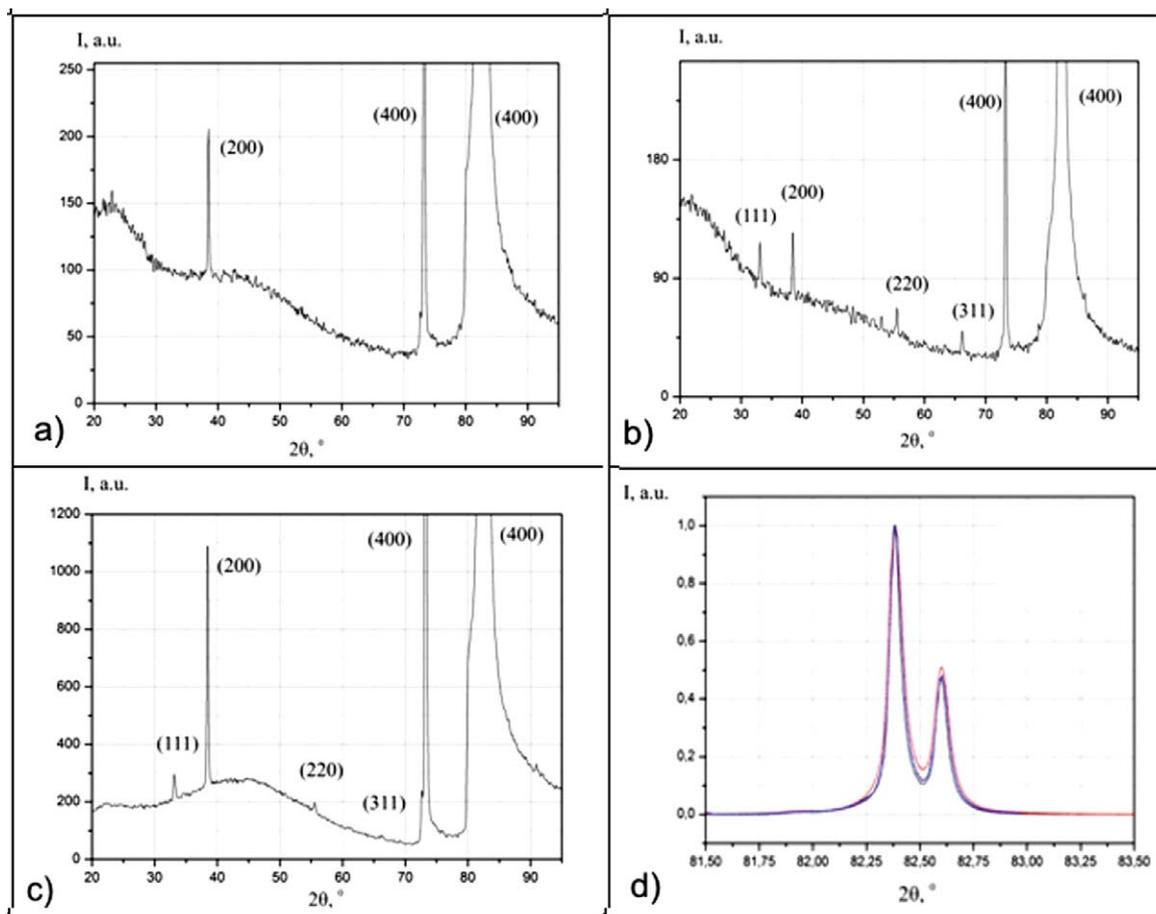
Спектры пропускания – отражения исследованных образцов были получены при угле паде-

ния электромагнитного излучения 67° в области 190–900 нм.

Порошок пористого кремния был получен из образцов мезо и макропористого кремния (рис. 1) механическим отделением пористого слоя и последующим дроблением в ультразвуковой ванне (5 мин, 100 Вт, 35 кГц) с дальнейшим центрифугированием при 3000 об/мин на легкую и тяжелую фракции. РЭМ полученных образцов пористого кремния и ПЭМ порошков представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов пористого кремния и подложки с-Si КЭФ (100). На дифрактограмме подложки кристаллического кремния (рис. 2*a*) наблюдаются линии Si (200) на 38.5°, а также Si (400) Кб и 73.3° и Si (400) Ка на 82.4° соответственно. Анализ дифракции образца



[Рис. 2. XRD-спектры: *a*) монокристаллического кремния с-Si КЭФ (100); *b*) мезопористого кремния; *c*) макропористого кремния; *d*) линия (400) для всех образцов и подложки]

[Fig. 2. XRD-spectra of *a*) single-crystal silicon with Si (100); *b*) «mesoporous» silicon; *c*) «macroporous» silicon; *d*) line (400) for all samples and substrate]

мезопористого кремния (рис. 2*b*) показывает, что в результате травления происходит частичное разупорядочение пористого слоя и появление кристаллов с ориентацией (111) 33.1°, (200) 38.5°, (220) 55.5°, (311) 66.15°.

В пористом слое такой же толщины с более крупными порами (рис. 2*c*) по данным дифракции наблюдаются разупорядочение по тем же кристаллографическим направлениям, но в другом соотношении по интенсивности пиков между собой. При этом в макропористом кремнии наблюдается меньшее разупорядочение слоя, чем в мезопористом, исходя из соотношения количества побочных пиков и площадей под ними с площадью основного пика (400) К α . На рис. 2*d* представлены линии (400) для исходной подложки, а также мезо- и макропористого кремния. С учетом погрешности измерения и возможного влияния пористого слоя полуширина линий К α К β и их соотношение остается постоянным и соответствует параметрам подложки кристаллического кремния.

Используя экспериментальные данные, как было показано в работе [14], мы можем определить размер кристаллов кремния в пористом слое в соответствии с формулой Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D – размер кристаллитов, K – константа близкая к 0.9, λ – длина волны К α_1 характеристического излучения кобальта 1.78897 Å, β – полуширина рентгеновской линии (hkl), по которой выполнялся анализ, θ – брегговский угол для плоскости (hkl).

Согласно этим расчетам, размеры разупорядоченных в результате травления кристаллов кремния находятся в пределах 40–45 нм для мезопористого и 30–35 нм для макропористого, при этом параметр решетки этих кристаллов с учетом погрешности прибора соответствует параметру решетки кристаллического кремния.

С целью выявления механизмов оптического поглощения в пористых слоях, сформированных методом электрохимического травления, с использованием возможностей программы OPUS Bruker и учетом формулы Ламберта–Бугера:

$$T = \exp[-D],$$

где T – пропускание, D – оптическая плотность, мы перестроили спектры пропускания-отражения в спектры поглощения.

На рис. 3 представлены зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для монокристаллического Si, а также образцов пористого кремния, которые были рассчитаны из спектра зеркального отражения с использованием соотношений Крамерса–Кронига [15]. Графический анализ позволил выявить отдельные участки с линейной зависимостью $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов, что может указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных переходов (рис. 3). Линейная экстраполяция данных участков к нулевому значению позволяет определить энергию прямых переходов, характерных для образцов.

У всех образцов пористого кремния наблюдаются выраженные прямые переходы из валентной зоны в зону проводимости как у исходной подложки с энергией 3.7 эВ, соответствующие переходу Λ_3 – Λ_1 . Кроме того на спектре образцов мезо- и макропористого кремния наблюдаются переходы с энергией ~ 3.5 эВ, соответствующие прямым пе-

реходам Γ_{25} – Γ_{15} , и они существенно более выражены по сравнению с подложкой [16].

После отделения пористого слоя с образцов и центрифугирования на более легкую и тяжелую фракции мезо- и макропористого кремния были построены аналогичные зависимости для полученных порошков (рис. 4)

На зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для полученных порошков не обнаружено прямых переходов с энергией 3.7 и 3.5 эВ, что может свидетельствовать о том, что данные переходы наблюдались на рис. 3 благодаря влиянию подложки. При этом можно касательными определить следующие возможные прямые переходы в областях 2.3–2.5 эВ для более легких порошков, соответствующих согласно [17] нанокристаллам с размерами ~ 2 нм, и переходом 1.8–2 эВ, соответствующим частицам с размерами ~ 3 нм, для более тяжелых фракций нанопорошков мезо- и макропористого кремния. Данный результат хорошо согласуется с известными данными о том, что полоса фотолюминесценции нанокристаллов кремния в пористом кремнии [8, 17], как раз находится в области 1.6–2.5 эВ с наиболее интенсивным пиком в районе 2 эВ.

Работа, в части отработки методик создания эпитаксиальных гетеро и наноструктур с высокими функциональными свойствами на кремниевых подложках, выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-188.2017.2 и МК-4865.2016.2.

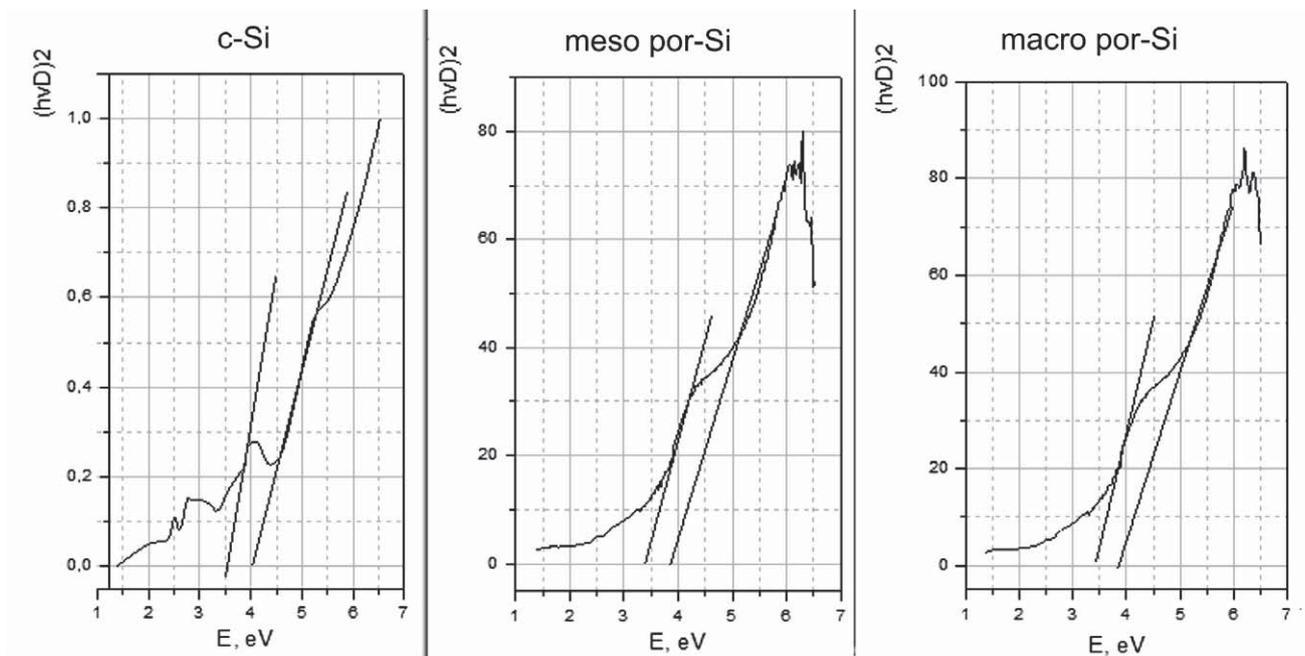


Рис. 3. Зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для кристаллического, «мезо»- и «макропористого» кремния [Fig. 3. Dependences $(D \cdot hv)^2$ on the energy of quanta for crystalline, “meso”- and “macroporous” silicon]

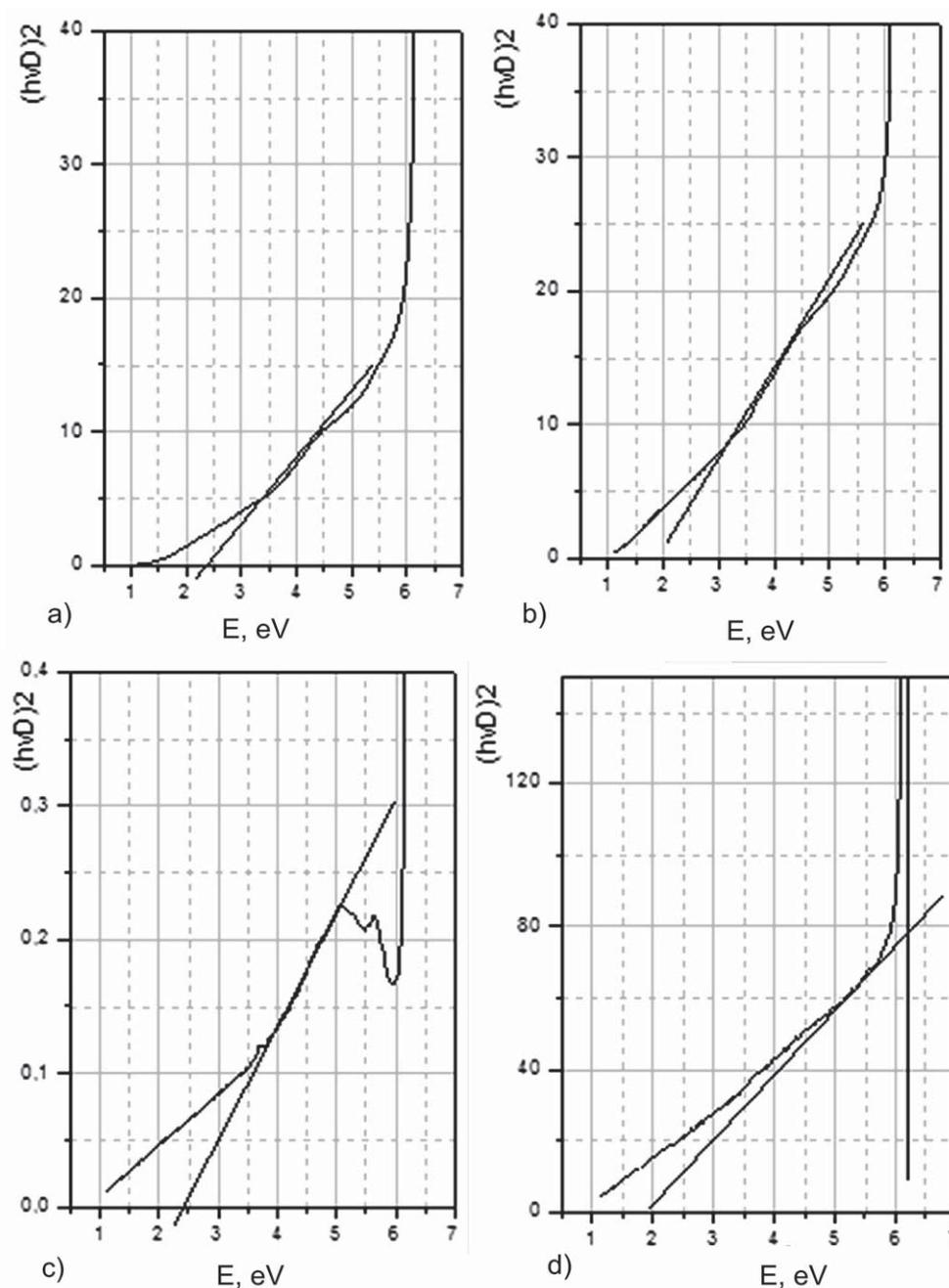


Рис. 4. Зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для *a)* легкой и *b)* тяжелой фракции порошков «мезопористого» кремния, а также *c)* легкой и *d)* тяжелой фракции порошков «макропористого» кремния
[Fig. 4. Dependences $(D \cdot hv)^2$ on the quant energy for *a)* light and *b)* heavy fraction of powders of “mesoporous” silicon, and *c)* light and *d)* heavy fraction of “macroporous” silicon powders]

Работа, в части управления морфологией, составом поверхности и функциональными характеристиками нанопорошков кремния, выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-32-50004 мол_нр.

Экспериментальные исследования были проведены с помощью научно-технической базы ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park Ji-Ho, Luo Gu, G. von Maltzahn, Ruoslahti E., Bhatia S. N. and Sailor M. J. // *Nature Mat. Lett.*, 2009, № 8, pp. 331–336.
2. Gang Wang, Siu-Tung Yau, Mantey K., Nayfeh Munir H. // *Opt. Comm.*, 2008, № 281, pp. 1765–1770.
3. Salcedo W. J., Fernandez F. J. R. and Rubim J. C. // *Phys. Stat. Sol. (C)*, 2004, vol. 1, № S1, pp. 26–30.
4. Min Yu, Xiao Huan Mei, Han Shou, Jun Xiao // *Sci. China Chem.*, 2013, vol. 56, № 8, pp. 1152–1163.

5. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Середин П. В., Агапов Б. Л., Минаков Д. А., Ципенюк В. Н., Домашевская Э. П. // *ЖТФ*, 2014, т. 84, № 2, с. 70–75.
6. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Голощапов Д. Л., Середин П. В., Полуместная К. А., Мараева Е. В., Солдатенко С. А., Юраков Ю. А., Домашевская Э. П. // *Неорган. материалы*, 2012, т. 48, № 10, с. 1091–1096.
7. Полковникова Ю. А., Леньшин А. С., Середин П. В., Минаков Д. А. // *Неорган. материалы*, 2017, т. 53, № 5, с. 479–485.
8. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Смирнов М. С., Домашевская Э. П. // *Письма в ЖТФ*, 2011, т. 37, № 17, с. 1–8.
9. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Ципенюк В. Н., Середин П. В., Агапов Б. Л., Минаков Д. А., Домашевская Э. П. // *ЖТФ*, 2013, т. 83, № 2, с. 36–140.
10. Lenshin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Minaikov D. A., Kashkarov V. M. // *Mat. Sci. in Sem. Proc.*, 2015, vol. 30, pp. 25–30.
11. Seredin P. V., Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Lukin A. N., Arsentiev I. N., Bondarev A. D. Tarasov I. S. // *Mat. Sci. in Sem. Proc.*, 2015, vol. 39, pp. 551–558.
12. Seredin P. V., Kashkarov V. M., Arsentiev I. N., Bondarev A. D., Tarasov I. S. // *Phys. B Condens. Matter*, 2016, vol. 495, pp. 54–63.
13. Seredin P. V., Lenshin A. S., Goloshchapov D. L., Lukin A. N., Arsentiev I. N., Bondarev A. D. Tarasov I. S. // *Semiconductors*, 2015, vol. 49, pp. 915–920.
14. Seredin P. V., Kashkarov V. M., Arsentiev I. N., Bondarev A. D., Tarasov I. S. // *Phys. B: Condens. Matter*, 2016, vol. 495, № 15, pp. 54–63.
15. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. Наука, 1977, 366 с.
16. Тауц Я. *УФН*, 1968, т. 94, № 3, с. 501–534.
17. Ledoux G., Guillois O., Porterat D., and Reynaud C. // *Phys. Rev. B.*, 2000, vol. 62, № 23, pp. 15943–15951.

STUDY OF THE LAYERS AND NANOPOWERS OF POROUS SILICON BASED ON X-RAY DIFFRACTION AND ULTRAVIOLET SPECTROSCOPY

© 2017 A. S. Lenshin¹, P. V. Seredin¹, A. O. Belorus²

¹Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

²Saint-Petersburg State Electrotechnical University “LETI”, 5 Prof. Popova str., 197376 Saint Petersburg, Russia
e-mail: mop_92@mail.ru

Received 02.10.2017

Abstract. Quite a number of studies today focus on the use of biocompatible and biodegradable nanostructures – such as silicon nanostructures and silicon nanopowders – as a practical tool for the diagnostics of various diseases and targeted delivery of drugs or dyes.

In order to further improve the technology for the preparation of nanostructured materials for medical applications it is necessary to address a number of problems. They include the peculiarities of the formation process of the samples and their structure, as well as the optical properties of nanostructured materials.

The aim of this paper is to study the way that electrochemical etching affects the crystal structure of porous silicon obtained using various techniques. We also focus on the optical absorption properties of the obtained samples and the changes that the optical properties of the samples undergo when the porous layer is ground up to powder.

Porous silicon samples were obtained by electrochemical etching of single-crystalline silicon $\langle 100 \rangle$ with a resistivity of 0.2 Ohm·cm. The etching current density was $j = 25 \text{ mA/cm}^2$. The etching was performed for 10 minutes in various solutions of fluoric acid. Porous silicon powder was obtained via mechanical separation of the porous layer from the Si substrate and its further fractionation in the ultrasonic bath. After that, the powder was separated into light and heavy fractions in a centrifuge.

Using the results of X-ray diffraction and the Scherrer equation, we calculated the size of the Si crystals of the porous layer. The lattice constant of these crystals coincided with the lattice constant of the crystalline silicon. In order to determine the mechanisms of optical absorption in the porous layers, the analysis of the absorption spectra of the samples was performed using the Beer–Lambert–Bouguer law.

Thus, using X-ray diffraction and UV-spectroscopy we studied two groups of porous silicon with different pore size, as well as the powders obtained from these samples. We found that the electrochemical formation of the porous layer resulted in the disorder of the crystals in the porous layer as

compared to the initial substrate. We also determined the characteristic features of the optical absorption spectra of the porous layers and the nanopowders, and the difference between them.

Keywords: porous silicon, nanopowders, spectroscopy.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work on the development of the technology for obtaining highly functional epitaxial hetero-nanostructures on Si-wafers was supported by the Council for Grants of the President of the Russian Federation (grant no. MD-188.2017.2 and MK-4865.2016.2).

The work on determining the morphology, surface structure, and functional properties of silicon nanopowders was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 17-32-50004 mol_nr).

All the experiments were conducted using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of VSU.

REFERENCES

1. Park Ji-Ho, Luo Gu, G. von Maltzahn, Ruoslahti E., Bhatia S. N. and Sailor M. J. *Nature Mat. Lett.*, 2009, no. 8, pp. 331 - 336. DOI: 10.1038/NMAT2398
2. Gang Wang, Siu-Tung Yau, Mantey K., Nayfeh Munir H. *Opt. Comm.*, 2008, vol. 281, pp. 1765–1770. DOI:10.1016/j.optcom.2007.07.070
3. Salcedo W. J., Fernandez F. J. R. and Rubim J. C. *Phys. Stat. Sol. (C)*, 2004, vol. 1, no. S1, pp. 26–30. DOI: 10.1002/pssc.200404913
4. Min Yu, Xiao Huan Mei, Han Shou, Jun Xiao. *Sci. China Chem.*, 2013, vol. 56, no. 8, pp. 1152–1163. DOI: 10.1007/s11426-013-4849-1
5. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Tsipenyuk V. N., Domashevskaja E. P. *Tech. Phys. Letters*, 2014, vol. 59, no. 2, pp. 224–229. DOI: 10.1134/S1063784214020145
6. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Goloshchapov D. L., Seredin P. V., Polumestnaja K. A., Maraeva E. V., Soldatenko S. A., Jurakov Ju. A., Domashevskaja E. P. *Inorg. Mat.*, 2012, vol. 48, no. 10, pp. 965–970. DOI: 10.1134/S0020168512100032
7. Polkovnikova Ju. A., Len'shin A. S., Seredin P. V., Minakov D. A. *Inorg. Mat.*, 2017, vol. 53, no. 5, pp. 479–485. DOI: 10.1134/S0020168517050156
8. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Turishhev S. Ju., Smirnov M. S., Domashevskaja E. P. *Tech. Phys. Lett.*, 2011, vol. 37, no. 9, pp. 789–792. DOI: 10.1134/S1063785011090124
9. Len'shin A. C., Kashkarov B. M., Tsipenyuk B. H., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Domashevskaja E. P. *Tech. Phys.*, 2013, vol. 58, no. 2, pp. 284–288. DOI: 10.1134/S1063784213020151
10. Len'shin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Kashkarov V. M. *Mat. Sci. in Sem. Proc.*, 2015, vol. 30, pp. 25–30. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.09.040
11. Seredin P. V., Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Lukin A. N., Arsentiev I. N., Bondarev A. D. Tarasov I. S. *Mat. Sci. in Sem. Proc.*, 2015, vol. 39, pp. 551–558. DOI:10.1016/j.mssp.2015.05.067
12. Seredin P. V., Kashkarov V. M., Arsentiev I. N., Bondarev A. D., Tarasov I. S. *Phys. B Condens. Matter*, 2016, vol. 495, pp. 54–63. DOI:10.1016/j.physb.2016.04.044
13. Seredin P. V., Len'shin A. S., Goloshchapov D. L., Lukin A. N., Arsentiev I. N., Bondarev A. D. Tarasov I. S. *Semicond.*, 2015, vol. 49, pp. 915–920. DOI:10.1134/S1063782615070210
14. Seredin P. V., Kashkarov V. M., Arsentiev I. N., Bondarev A. D., Tarasov I. S. *Phys. B Condens. Matter*, 2016, vol. 495, no. 15, pp. 54–63. DOI: 10.1016/j.physb.2016.04.044
15. Uhanov, Ju. I. *Optical Properties of Semiconductors*. Nauka publ., 1977, 366 p. (in Russian)
16. Tauc Ja. *Soviet Physics-Uspexhi* [Advances in Physical Sciences], 1968; vol. 94, no. 3, pp. 501–534.
17. Ledoux G., Guillois O., Porterat D., and Reynaud C. *Phys. Rev. B.*, 2000, vol. 62, no. 23, pp. 15943–15951. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15942

Леньшин Александр Сергеевич – к. ф.-м. н., с. н. с. кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Середин Павел Владимирович – д. ф.-м. н., с. н. с. кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Белорус Антон Орестович – аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; e-mail: mop_92@mail.ru

Len'shin Aleksandr S. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Staff Scientist, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Staff Scientist, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Belorus Anton O. – graduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”; e-mail: mop_92@mail.ru