

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

УДК 535.375.5:537.533.35:539.23:54-7

Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства наноструктурированного кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травления *in situ*

О. Я. Белобровая, В. В. Галушка, В. С. Исмаилова,
В. П. Полянская, В. И. Сидоров, Д. В. Терин, А. А. Машков

Белобровая Ольга Яковлевна, ведущий инженер лаборатории микроэлектроники факультета нано- и биомедицинских технологий, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, olgabel50@yandex.ru

Галушка Виктор Владимирович, научный сотрудник образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, gwiktor@mail.ru

Исмаилова Виктория Салаватовна, медицинский физик ГУЗ «Областной клинический онкологический диспансер», г. Саратов, ismailova_viktoria@mail.ru

Полянская Валентина Петровна, ведущий инженер лаборатории микроэлектроники факультета нано- и биомедицинских технологий, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, polvalpet@gmail.com

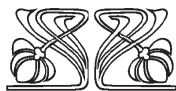
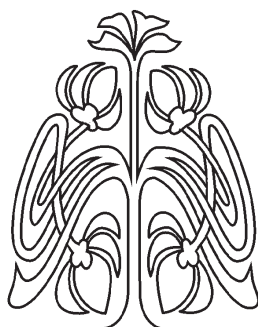
Сидоров Василий Иванович, заведующий лабораторией ядерной физики и ускорителей, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, sidorovsgu50@mail.ru

Терин Денис Владимирович, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, кандидат физико-математических наук, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, terinden@mail.ru

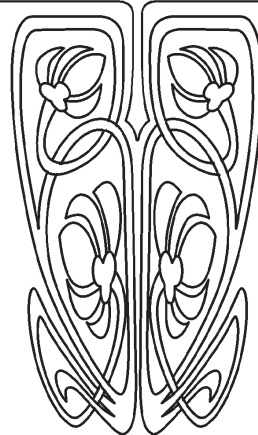
Машков Антон Александрович, студент факультета нано- и биомедицинских технологий, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, lab32@mail.ru

Исследованы оптические и структурные свойства образцов пористого кремния, полученных методом металл-стимулированного химического травления при облучении малыми дозами γ -квантов непосредственно в процессе его формирования *in situ*. Контроль *in situ* образцов указывает на влияние не только дозы облучения образующегося слоя на величину полного отражения, но и дозы предварительного облучения подложки. Исследования рамановской спектроскопии наноструктурированных слоев пористого кремния обнаружили эффект поверхностного усиления сигнала, что нашло качественное подтверждение присутствия в наших образцах остаточных следов серебра. При одинаковой дозе облучения растущего слоя наблюдается сдвиг длины волны максимума спектров фотолюминесценции от 600 до 750 нм при изменении облучения подложки от 0 до 40 кР.

© Белобровая О. Я., Галушка В. В., Исмаилова В. С., Полянская В. П.,
Сидоров В. И., Терин Д. В., Машков А. А., 2020



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Ключевые слова: пористый кремний, наноструктуры, нанонити, рентгеновская дифрактометрия, морфология, *in situ*, γ -кванты, доза облучения, микронапряжения, дефекты, комбинационное рассеяние света, отражение, фотолюминесценция.

Поступила в редакцию: 28.05.2020 / Принята: 07.08.2020 /
Опубликована: 30.11.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2020-20-4-288-298>

Введение

Нанонити на основе пористого кремния (SiNP) [1–4], полученные методом металл-стимулированного химического травления [1–3], представляют большой интерес, связанный с их применением в современной электронике, оптоэлектронике, биомедицине в качестве материалов для создания активных субстратов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния [3–7], а также для создания многофункциональных резистивных и емкостных приборов [8, 9]. Физические свойства указанного материала, лежащие в основе перечисленных применений, существенно зависят от морфологии наноструктур и их размеров. Ранее на пористом кремнии (ПК), полученном методом электрохимического травления, нами было показано [10], что при облучении малыми дозами γ -квантов радиоизотопного источника ^{226}Ra и тормозного излучения ($D = 10^3 - 10^5 \text{ P}$) происходит стабилизация и модификация фотолюминесцентных свойств и комбинационного рассеяния (КРС) материала. Радиационная обработка готовых наноструктур проводилась на этапе подготовки подложки и после формирования слоя пористого кремния. Учитывая приведенные в литературе данные о воздействии малых доз ионизирующего излучения на металлы и сплавы [11–15] и влияние

облучения на свойства ПК и SiNP [10, 16, 17], имеет смысл провести модификацию облучением не только подложки, но и слоя SiNP в процессе его образования. Изменение морфологии образующихся слоев с ростом облучения *in situ* в пределах малых доз может сказаться на свойствах SiNP [17].

В настоящей работе представлены исследования отражения, КРС и фотолюминесценции SiNP при облучении γ -квантами непосредственно в процессе получения (*in situ*).

1. Метод получения и исследование образцов

Формирование нанопористых кремниевых структур проводилось на необлученных и облученных малыми дозами γ -квантов подложках в несколько стадий. В качестве подложек использовали кремниевые пластины *p*-типа с удельным сопротивлением $4.5 \text{ }\Omega \text{ см}$ и кристаллографической ориентацией $\langle 111 \rangle$. Предварительно подложки обрабатывались тормозным ускорителем электронов бетатрона Саратовского государственного университета (производство Томского политехнического института, 1959 г.) при максимальной энергии $E_{\gamma\text{max}} \sim 25 \text{ МэВ}$. Для этого они помещались в центре пучка γ -излучения на расстоянии 75 см от платиновой тормозной мишени. Доза облучения подложек составила 0, 30 и 40 кР.

Далее формирование пористых кремниевых структур SiNP вели двухступенчатым методом металл-стимулированного химического травления или водного неэлектрического травления (англ. electroless etching (EE) process) [1–3]. Метод химического травления EE основан на замещении кремния при восстановлении $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ на поверхности подложки кремния с использованием Ag в водном растворе AgNO_3 . На рис. 1 схематично представлен 2-этапный процесс метода EE, снимок сканирующей электронной микроскопии

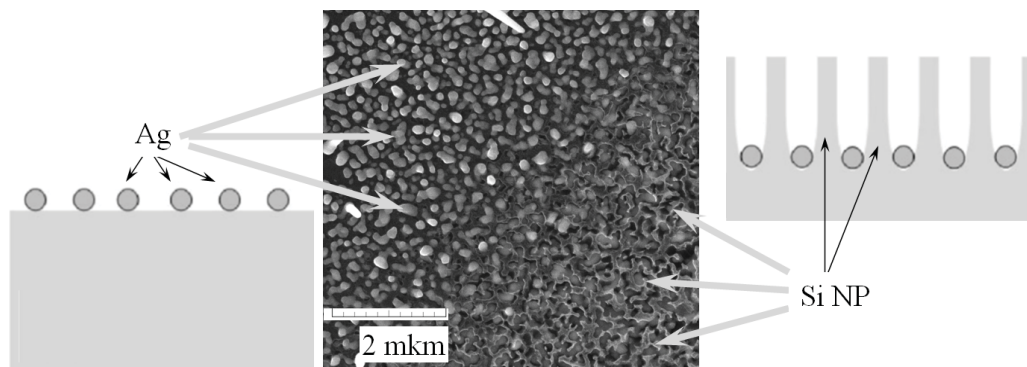


Рис. 1. СЭМ поверхности кремниевой подложки в процессе химического травления (слева), серебряные островки формирующий слой пористого кремния (справа)

Fig. 1. SEM of the surface of a silicon substrate in the process of chemical etching, silver islands on the left, and a layer of porous silicon forming on the right



приводится для иллюстрации начала процесса замещения кремния при восстановлении серебра. В процессе химического травления частицы Ag стимулируют процесс образования SiNP и травление происходит под частицами Ag.

Для исследования процесса влияния малых доз γ -излучения на свойства наноструктурированного кремния, полученного методом *EE in situ*, был подготовлен реактор с травящим водным раствором 5 М HF, 0.5 М H₂O₂ и девятью подложками (3 на необлученной, 3 с дозой облучения 30 кР и 3–40 кР). Заранее подготовленные (облученные и необлученные) подложки опускались в водный раствор 0.01М AgNO₃ и 5М HF на 1 мин для формирования металлических Ag частиц на кремниевых пластинах путём химического осаждения.

Реактор с подложками, прошедшими подготовку, помещался в зону облучения медицинского линейного ускорителя электронов Varian Unique (Varian Medical Systems, США) Саратовского областного онкологического диспансера. Энергия электронов тормозного γ -излучения 6 МэВ. Ускоритель откалиброван по поглощенной дозе в максимуме ионизации. Через 20 мин из

реактора извлекали первую серию образцов (доза облучения составила 8 кР), на сороковой минуте – вторую (доза облучения ~16 кР) и через час – третью с дозой облучения ~24 кР.

После прекращения процесса получения SiNP образцы промывались в дистиллированной воде. Структурные свойства SiNP исследовались с помощью измерений на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2 LMU (СЭМ) (Tescan, Чехия). Типичные микрофотографии полученных образцов представлены на рис. 2. В первом столбце рис. 2 представлены СЭМ изображения образцов сразу после завершения процесса получения, на поверхности и в глубине пористого слоя присутствует серебро. Малая доля серебряных частиц может присутствовать на верхушке нанонитей и на их стенках [7]. В дальнейшем исследование свойств полученных структур велось для образцов, предварительно очищенных от серебра. Второй и третий столбец рис. 2 иллюстрируют поверхность и боковой торец образцов после очищения от частиц серебра в концентрированной азотной кислоте в течение часа.

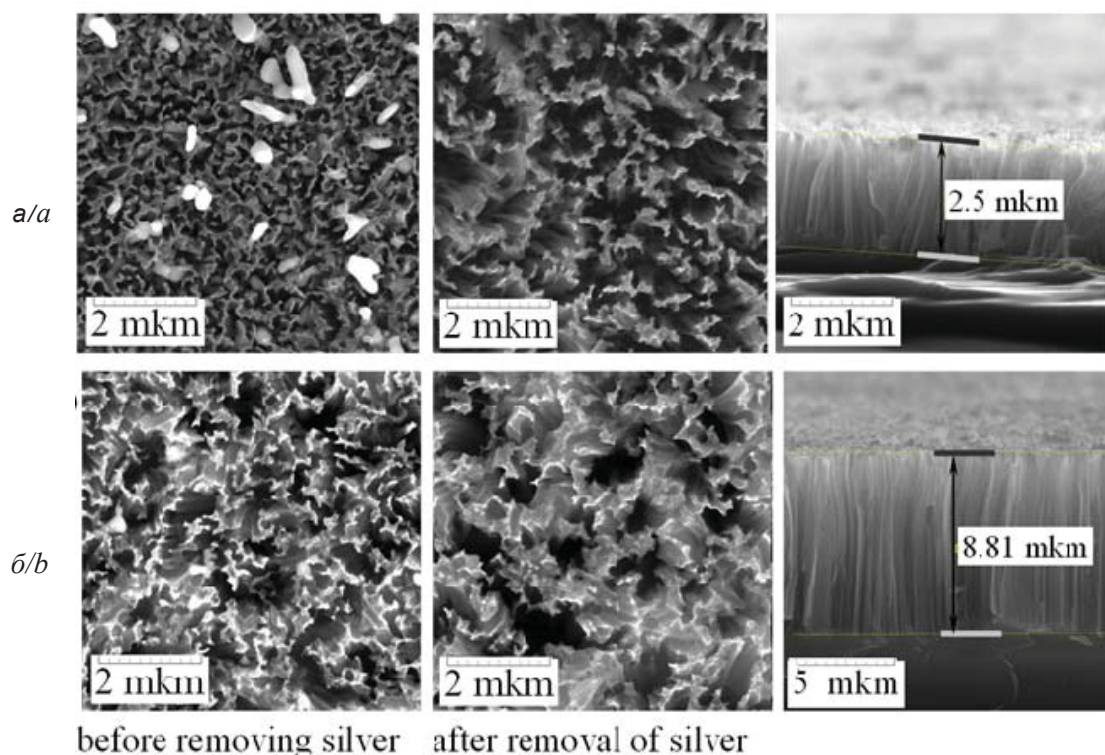


Рис. 2. СЭМ поверхности и торца образцов (необлученная подложка), полученных при облучении, мин: а – 20, б – 60

Fig. 2. SEM of the surface and end of the samples (non-irradiated substrate) obtained by irradiation in the time, min: a – 20, b – 60



Исследуемые образцы представляют собой разупорядоченные ансамбли кремниевых нанонитей, ориентированных практически по нормали к подложке (см. рис. 2). Толщина слоя SiNP порядка 1–9 мкм в зависимости от условий получения, диаметр нанонитей составлял 30–400 нм (рис. 2, а, б).

В дальнейшем для выяснения воздействия γ -облучения на свойства SiNP *in situ* исследовались: структурные свойства на дифрактометре ДРОН-4 (АО «НЦ Буревестник», Россия) с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K α); спектры отражения в диапазоне 400–1100 нм были получены на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО, Россия); спектры комбинационного рассеяния света регистрировались на спектрометре Renishaw inVia (Renishaw pls., United Kingdom) с длиной волны лазера 534 нм, мощностью ~0.5 мВт и 0.05 мВт, с временем экспозиции матрицы 10 с в режиме бесшовной сшивки спектров в разных положениях дифференциальной решетки спектрометра для получения всего детектируемого спектра, диапазон измерения 200–8000 см⁻¹.

2. Результаты и их обсуждение

Исследуемые образцы обладали существенно развитой поверхностью, и зеркальная

составляющая отраженного излучения слишком мала, для того чтобы каким-то образом по её изменению можно было бы определить влияние малых доз гамма-излучения на измеряемое отражение наноструктурированного кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травления *in situ*. Исследовались спектры отражения с помощью стандартной приставки диффузного отражения, входящей в комплект спектрофотометра СФ-56, в ручном режиме при комнатной температуре на воздухе. Измеряемое отражение является суммой диффузной и зеркальной составляющих отраженного излучения, собираемых приемником, находящимся в камере приставки. Отражение измеряли не относительно рассеивающего эталона, входящего в комплект приставки прибора, а относительно чистой монокристаллической кремниевой подложки. Это позволило резко повысить чувствительность измеряемого относительного коэффициента отражения R_n к влиянию малых доз облучений. На рис. 3 приведены спектральные зависимости отражения R_n при различных условиях облучения исследуемых структур как в процессе получения (рис. 3, а), так и образцов, полученных в процессе травления с облученными заранее и без облучения подложками (рис. 3, б).

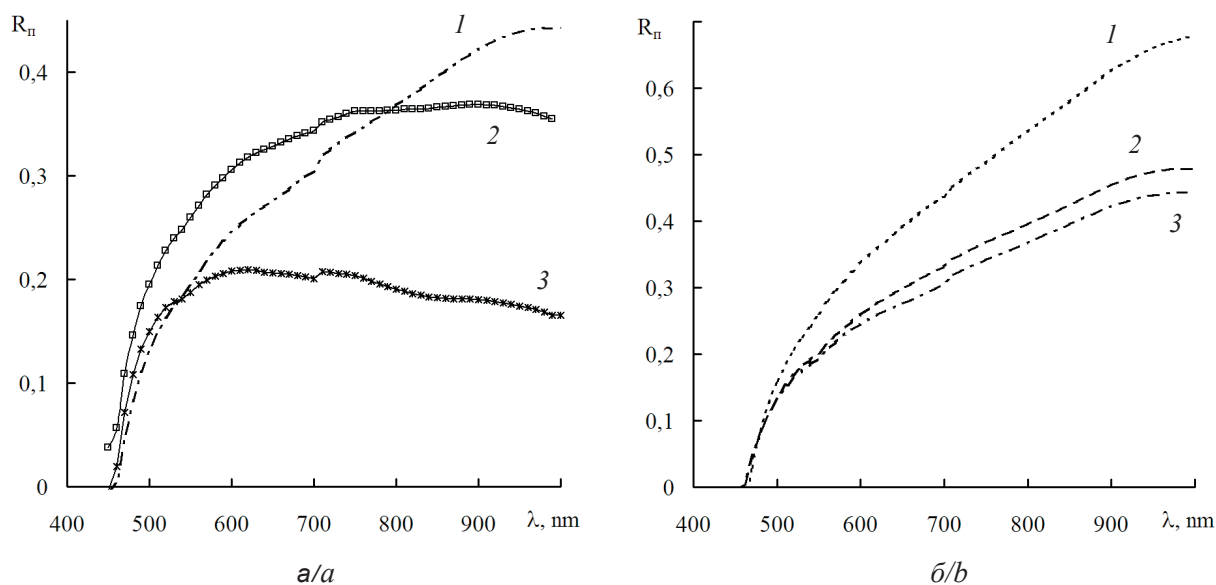


Рис. 3. Сравнение отражения от образцов SiNP, полученных: а – на необлученных подложках, 1, 2, 3 – время получения SiNP 60, 40, 20 мин (дозы облучения слоя 24, 16, 8 кР соответственно); б – на облученных подложках, время получения SiNP 60 мин (доза облучения 24 кР): 1, 2, 3 – дозы облучения подложек 40, 30, 0 кР соответственно

Fig. 3. Comparison of the reflection from the samples that were obtained on: а – unirradiated substrates: 1, 2, 3 – at the times of obtaining SiNP 60, 40, 20 min. (irradiation doses of a layer of 24, 16, 8 kR, respectively) and б – irradiated substrates at a SiNP production time of 60 min (irradiation dose of 24 kR): 1, 2, 3 – irradiation doses of substrates of 40, 30, 0 kR, respectively)



Отражение образцов SiNP в исследуемой области спектра 450–1000 нм растет с ростом длины волны от дозы облучения слоя в процессе его получения и всегда меньше, чем отражение от кремниевой подложки. Время травления напрямую связано с растущей толщиной слоя (см. рис. 2) и при его изменении (см. рис. 3, а) спектр отражения зависит от ее величины.

При толщинах порядка 2 мкм (см. рис. 3, а, кривая 3) и 6 мкм (см. рис. 3, а, кривая 2) R_n растет с насыщением и небольшим спадом. При этом доза облучения менялась от 8 до 16 кР. Для больших толщин (дозы облучения образцов 24 кР) наблюдается более резкий рост R_n от времени травления, (см. рис. 3, а, кривая 1). Это, по-видимому, связано с тем, что свет проникает между нитями и распространяется за счет отражения от их стенок. И чем больше толщина, тем больше этот вклад. При меньших толщинах сильное рассеяние и поглощение света в видимой области света ансамблей нанонитей SiNP может приводить к частичной локализации света в нанонитях и препятствовать его росту.

Контроль *in situ* образцов SiNP указывает и на влияние дозы предварительного облучения подложки (см. рис. 3, б), при больших толщинах слоев достигающих 9 мкм. Приведенные зависимости наглядно подтверждают тот факт,

что нелинейный более резкий рост отражения начинается уже с длин волн 450 нм и он гораздо весомее, чем изменение отражения от длины волны при облучении в процессе получения. Как было показано нами ранее в [17], влияние микронапряжений в подложке и в слое при облучении образцов при их получении уменьшаются. По-видимому, этот факт также может быть одной из причин увеличения R_n .

Для выяснения воздействия γ -облучения на свойства пористого кремния – SiNP – *in situ* исследовались спектры комбинационного рассеяния света (КРС). Исследование спектров комбинационного рамановского рассеяния позволили выявить его изменение в зависимости от воздействия малых доз γ -квантов как на подложке, так и при получении SiNP *in situ* (рис. 4, а, б).

Интенсивность основного пика рамановского рассеяния полученных образцов SiNP на необлученных и облученных подложках существенно выше по сравнению с интенсивностью основного пика, характерного монокристаллическому кремнию (см. рис. 4). На фоне высокого рамановского сигнала рассеяние света от частиц с нарушенными связями не проявляется и в основном дает максимум – пик P_1 порядка $519,5 \text{ см}^{-1}$, чуть сдвинутый в низкочастотную область относительно максимума пика P_1

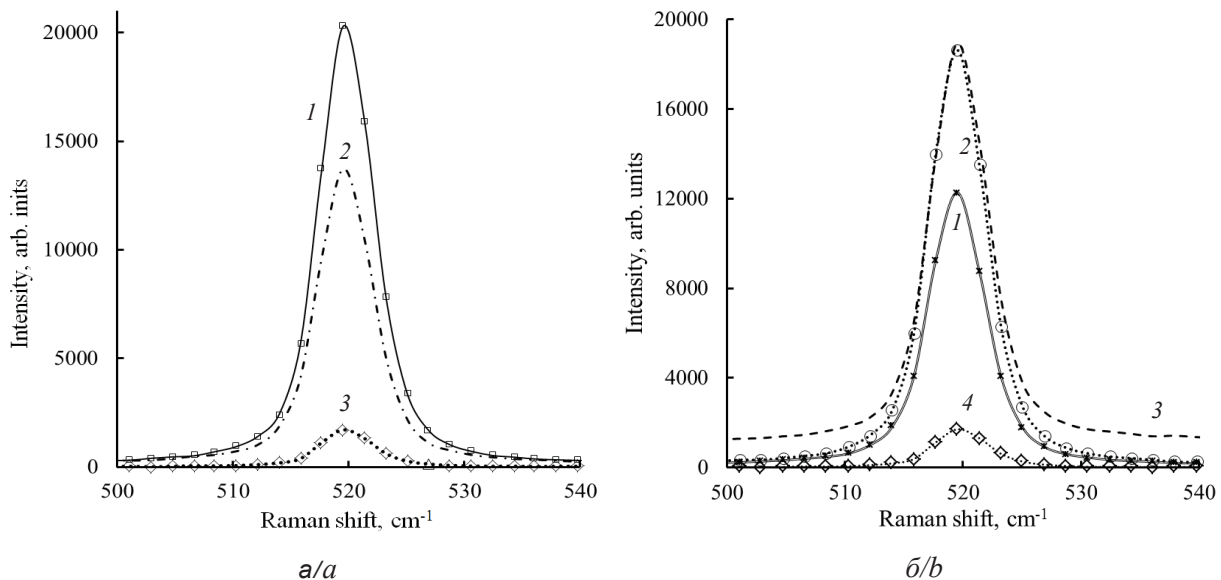


Рис. 4. КРС спектры образцов SiNP: а – на необлученной подложке с облучением пористого слоя в процессе его роста: 1 – 24 кР (60 мин), 2 – 16 кР (40 мин), 3 – Si подложка; б – на облученной подложке (30 кР) с облучением пористого слоя *in situ*: 1 – 8 кР, 2 – 16 кР, 3 – 24 кР, 4 – Si подложка

Fig. 4. Raman spectra of SiNP samples: а – on a non-irradiated substrate with irradiation of the porous layer during its growth: 1 – 24 kR (60 min), 2 – 16 kR (40 min), 3 – silicon substrate; б – on an irradiated substrate (30 kR) with irradiation of the porous layer *in situ*: 1 – 8 kR, 2 – 16 kR, 3 – 24 kR, 4 – Silicon substrate



монокристаллической кремниевой подложки 520 см^{-1} . Наибольшее усиление сигнала КРС наблюдалось на образцах SiNP, полученных при облучении *in situ* на предварительно облученных подложках. Увеличение дозы облучения подложки приводит к росту интенсивности основного пика КРС (см. рис. 4).

Как следует из рис. 4, наблюдалось увеличение полуширины b основной полосы КРС относительно b монокристаллической подложки со временем и ростом дозы облучения образцов SiNP в процессе модификации. Этот факт может свидетельствовать об изменении состояния поверхностных связей, с одной стороны, и достаточно хаотичным распределением диаметров SiNP, с другой.

Наноматериалы, полученные методом ЕЕ, характеризуются наличием металла, в нашем случае серебра. Исследования рамановской спектроскопии наноструктурированных слоев пористый кремний–серебро, например, в работе [6], обнаружили эффект поверхностного гигантского усиления сигнала (SERS). Усиление наблюдается в спектрах комбинационного рассеяния света и в наших образцах (см. рис. 4). На СЭМ изображениях (см. рис. 2) части-

цы серебра в слое SiNP не обнаружены; методом энерго-дисперсионного анализа остаточное серебро определялось нестабильно. Дополнительно для качественного подтверждения присутствия в наших образцах остаточных следов серебра были проведены измерения профиля распределения кремния и серебра по глубине методом вторично-ионной масс-спектрометрии. На поверхности серебро не обнаружено. Максимум содержания серебра находится под поверхностью образцов, глубина залегания обогащённого остаточным серебром слоя порядка 250–400 нм. Увидеть наличие серебра удалось лишь рентгеноструктурным методом при специальной обработке полученных дифрактограмм. На рис. 5 приведены наиболее информативные дифрактограммы исследуемых образцов SiNP с характерными дифракционными пиками, соответствующими Ag ($2\theta,^\circ$ - 38.12(111) и 44.27 (200) (ASTM Standard Card)). Их присутствие в спектре указывает на наличие нанокристаллитов серебра в наших образцах SiNP. Величины этих пиков на порядки меньше главных кремниевых пиков и не всегда могут быть идентифицированы из-за наличия шумов, величина которых зачастую порядка размера пика.

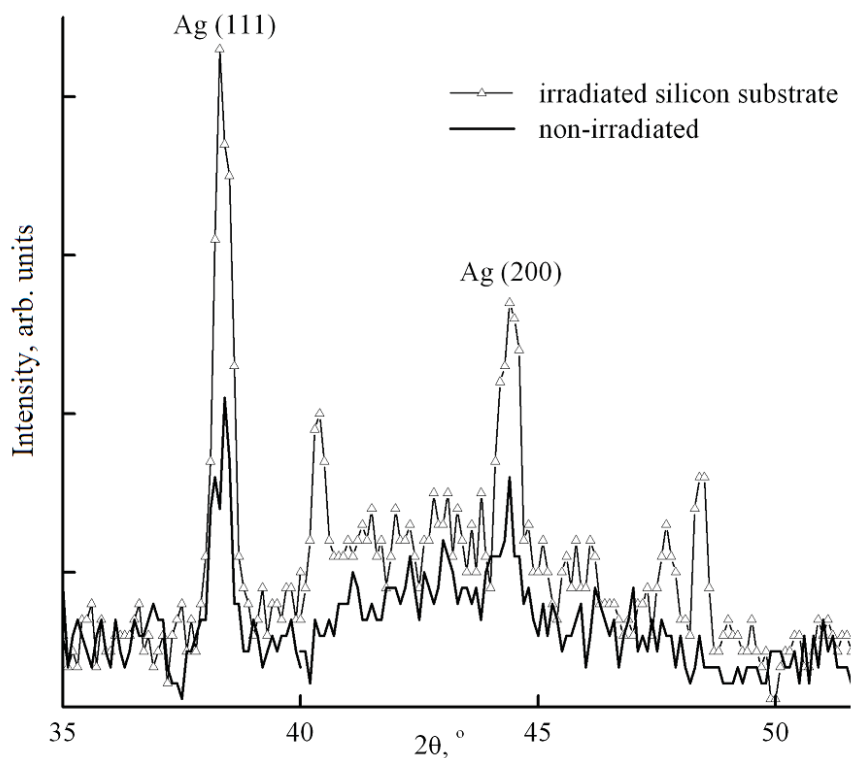


Рис. 5. Дифрактограмма образцов SiNP
Fig. 5. XRD spectra of SiNP



Спектры фотолюминесценции образцов, полученных *in situ*, приведены на рис. 6. Спектральное положение максимума ФЛ сдвигается в коротковолновую область больше всего от 700 до 600 нм на начальном этапе травления, когда за 20 мин доза облучения достигает 8 кР (см. рис. 6, *a* – 1, 2). Дальнейшее облучение 16 кР в течение 20 мин (см. рис. 6, *b*) и окончательное облучение 24 кР, накопленное за 60 мин, формируют

образцы, обладающие ФЛ, характеризующиеся меньшим сдвигом. Энергия максимума спектра ФЛ, соответствующая ширине запрещенной зоны полученных образцов для квантовой ямы [18, 19], описывается формулой:

$$E_g = E_{g0} + \pi^2 \hbar^2 / 2m_e d^2 + \pi^2 \hbar^2 / 2m_h d^2,$$

где \hbar – постоянная Планка, E_{g0} – ширина запрещенной зоны Si, m_e , m_h – эффективные массы электронов и дырок соответственно.

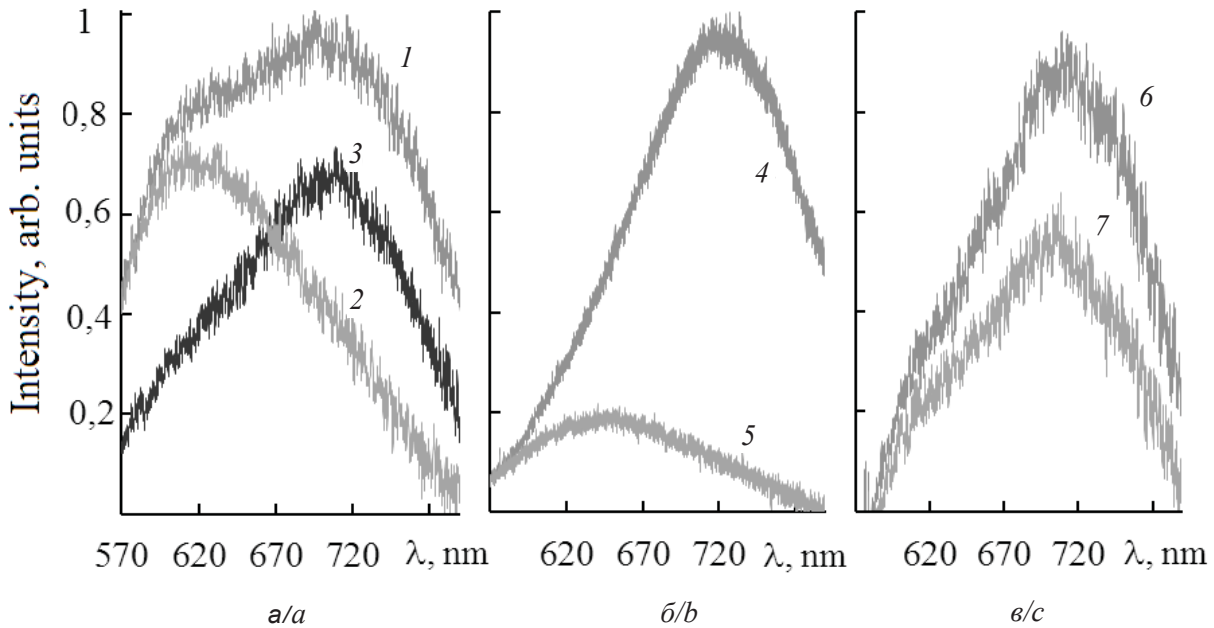


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции образцов, полученных при облучении *in situ*, мин: *a* – 20 (8 кР), *б* – 40 (16 кР), *в* – 40 (24 кР); на необлученной подложке – 1, 4, 6 и облученных подложках при 40 кР – 2, 5, 7 и 30 кР – 3

Fig. 6. Photoluminescence spectra of samples obtained under *in situ* irradiation during the time, min: *a* – 20 (8 kR), *b* – 40 (16 kR), *c* – 40 (24 kR); on an unradiated substrate – 1, 4, 6 and irradiated substrates at 40 kR – 2, 5, 7 and 30 kR – 3

Это позволяет по значению E_g определить величину диаметра нанокристаллита d [18–20]. Что касается спектрального положения максимума спектра ФЛ λ_{\max} , то он, вероятно, соответствует значению E_g , что позволяет проследить сдвиг λ_{\max} по спектру в зависимости от дозы облучения подложки и облучения *in situ* в течение 60 мин. Согласно нашим оценкам наблюдавшиеся энергии максимумов ФЛ от 1.77 до 2.06 эВ соответствуют размерам кристаллитов d от 2.5 до 2 нм. Кристаллиты такого размера и вносят основной вклад в ФЛ.

Они, по-видимому, расположены на стенках нанонитей, что может объяснить ФЛ в видимой области спектра квантово-размерным эффектом [7, 16] и упорядочиванием растущего слоя при его формировании на облученной подложке.

Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [17]. Влияние диэлектрической постоянной окружающей среды при облучении требует дальнейшего изучения.

Заключение

В настоящей работе представлены исследования оптических свойств, таких как отражение, КРС и фотолюминесценция, образцов SiNP при облучении γ -квантами непосредственно в процессе получения *in situ*. Измерение спектров отражения наноструктурированного кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травления *in situ*, позволило провести сравнение влияния облучения малыми дозами γ -излучения как слоя, так и подложек. Показано, что облучение ведет к росту отражения с ростом



длины волны в обоих рассмотренных случаях, но предварительное облучение подложки влияет сильнее, чем облучение в процессе роста. Измерения спектров комбинационного рамановского рассеяния позволили выявить его изменение в зависимости от воздействия малых доз γ -квантов как на подложке, так и при получении SiNP *in situ*. Исследования рамановской спектроскопии наноструктурированных слоев обнаружили эффект усиления в образцах SiNP *in situ*. Фотолюминесценция образцов, полученных *in situ*, наблюдается в видимой области спектра на длинах волн λ_{max} 600–750 нм, что соответствует размеру нанокристаллита ~ 2 нм. Нанокристаллиты, по-видимому, расположены на стенках нанонитей и за счёт квантово-размерного эффекта объясняют наблюдение ФЛ в видимой области спектра. Упорядочение растущего слоя при его формировании на облученной подложке, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями, также может являться причиной возникновения ФЛ. Проведенные исследования отражения, КРС и фотолюминесценции образцов SiNP показали зависимость указанных оптических свойств от дозы облучения γ -квантами как подложки, так и непосредственно в процессе получения *in situ*.

Благодарности

Авторы выражают благодарность доценту, кандидату физико-математических наук Д. Н. Браташову за помощь в исследовании спектров комбинационного рассеяния света, доценту, кандидату физико-математических наук А. А. Сердобинцеву за исследование образцов методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-07-00752).

Список литературы

- Huang Z., Geyer N., Werner P., Gösele U. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon : A Review // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, iss. 2. P. 285–308. DOI: 10.1002/adma.201001784
- Meicheng Lia, Yingfeng Lia, Wenjian Liua, Luo Yueb, Ruike Lia, Younan Luoa, Mwenya Trevora, Bing Jianga, Fan Baia, Pengfei Fua, Yan Zhaoc, Chao Shenc, Joseph Michel Mbenguea. Metal-assisted chemical etching for designable monocrystalline silicon nanostructure // *Materials Research Bulletin.* 2016. Vol. 76. P. 436–449. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.01.006
- Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangxu Cheng, Luchun Wang, Xiangna Liu. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 75, iss. 2. P. 797–803. DOI: 10.1063/1.356432
- Cao G., Wang Y. *Nanostructures and Nanomaterials : Synthesis, Properties, and Applications.* 2nd ed. World Scientific Publishing Company, 2011. Book 2. 596 p. (World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology).
- Котковский Г. Е., Кузицин Ю. А., Мартынов И. Л., Набиев И. Р., Чистяков А. А. Фотофизические свойства пористого кремния и его применение в технике и био-медицине // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2013. Т. 4, № 2. С. 174–192. DOI: 10.1134/S2079562913020073
- Смердов Р. С., Спивак Ю. М. Рамановская спектроскопия наноструктурированных слоев пористый кремний – серебро // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения «INTERMATIC–2017» : материалы Междунар. науч.-техн. конф. «INTERMATIC– 2017» (Москва, 20–24 ноября 2017 г.) / под ред. акад. РАН А. С. Сигова. М. : МИРЭА, 2017. С. 161–163. URL: <https://conf.mirea.ru/CD2017/index.html> (дата обращения: 15.05.2020).*
- Gonchar K. A., Kitaeva V. Y., Zharik G. A., Eliseev A. A., Osminkina L. A. Structural and optical properties of silicon nanowire arrays fabricated by metal assisted chemical etching with ammonium fluoride // *Front. Chem.* 2019. Vol. 6. P. 1–7. DOI: 10.3389/fchem.2018.00653
- Галушка В. В., Жаркова Э. А., Терин Д. В., Сидоров В. И., Хасина Е. А. Емкостные свойства структур на основе мезопористого кремния, облученного малыми дозами гамма-излучения // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45, вып. 11. С. 6–8. DOI: 10.21883/PJTF.2019.11.47814.17607
- Биленко Д. И., Галушка В. В., Галушка И. В., Жаркова Э. А., Сидоров В. И., Хасина Е. И. Влияние гамма-излучения малых доз на электрофизические свойства мезопористого кремния // *Письма в ЖТФ.* 2017. Т. 43, вып. 3. С. 57–63. DOI: 10.21883/PJTF.2017.03.44228.16408
- Биленко Д. И., Белобровая О. Я., Терин Д. В., Галушка В. В., Галушка И. В., Жаркова Э. А., Полянская В. П., Сидоров В. И., Ягудин И. Т. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства пористого кремния // *ФТП.* 2018. Т. 52, вып. 3. С. 349–352. DOI: 10.21883/FTR.2018.03.45620.8570
- Мамонтов А. П., Чернов И. П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. Томск : Дельтаплан, 2009. 286 с.
- Чернов И. П., Мамонтов А. П., Коротченко И. А. Радиационное упорядочение структуры несовершенных полупроводниковых кристаллов // *ФТП.* 1980. Т. 14, вып.11. С. 2271–2273.
- Чернов И. П., Мамонтов А. П., Черданцев П. А., Чахлов Б. В. Упорядочение структуры кристаллов ионизирующим излучением // *Изв. вузов. Сер. Физика.* 1994. Т. 12. С. 58–67. DOI: 10.1007/BF00569797
- Чернов И. П., Мамонтов А. П. Упорядочение структуры кристаллов ионизирующим излучением (эффект малых доз ионизирующего излучения) // *Изв. Том. политехн. ун-та.* 2000. Т. 303, № 1. С. 74–80.
- Чернов И. П., Мамонтов А. П., Бетаки А. Л. Ано-



- мальное воздействие малых доз гамма – излучения на металлы и сплавы // Атомная энергия. 1984. Т. 57, вып. 1. С. 56–58.
16. Астрова Е. В., Витман Р. Ф., Емцев В. В. Влияние γ -облучения на свойства пористого кремния // ФТП. 1996. Т. 30, вып. 3. С. 507–514.
17. Belobrovaya O. Ya., Galushka V. V., Karagaychev A. L., Zharkova E. A., Polyanskaya V. P., Sidorov V. I., Terin D. V., Mantsurov A. A. Nanostructured Porous Silicon Layers Formation at Low Doses of γ -Radiation [Белобровая О. Я., Галушка В. В., Карагайчев А. Л., Жаркова Э. А., Полянская В. П., Сидоров В. И., Терин Д. В., Мансуров А. А. Формирование слоев наноструктурированного пористого кремния при облучении малыми дозами γ -радиации]. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol.19, iss. 4. P. 312–316. DOI: 10.18500/1817-3020-2019-19-4-312-316
18. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence // *Physical Review B*. 2010. Vol. 82. P. 125446. DOI:10.1103/PhysRevB.82.125446
19. Ledoux G., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S.H., Guillois O., Reynaud C. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 4834. DOI: 10.1063/1.1485302
20. Георгобиани В. А., Гончар К. А., Осминкина Л. А., Тимошенко В. Ю. Структурные и фотолюминесцентные свойства нанонитей, формируемых металл-стимулированным химическим травлением монокристаллического кремния различной степени легирования // ФТП. 2015. Т. 49, вып. 8. С. 1050–1055.

Образец для цитирования:

Белобровая О. Я., Галушка В. В., Исмаилова В. С., Полянская В. П., Сидоров В. И., Терин Д. В., Машков А. А. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства наноструктурированного кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травления *in situ* // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2020. Т. 20, вып. 4. С. 288–298. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2020-20-4-288-298>

Effect of Small Doses of Gamma Radiation on the Optical Properties of Nanostructured Silicon Obtained by Metal-Stimulated Chemical Etching *in situ*

O. Ya. Belobrovaya, V. V. Galushka, V. S. Ismailova, V. P. Polyanskaya, V. I. Sidorov, D. V. Terin, A. A. Mashkov

Olga Ya. Belobrovaya, <https://orcid.org/0000-0002-9160-8702>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, olgabel50@yandex.ru

Victor V. Galushka, <https://orcid.org/0000-0002-0980-7826>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, gwiktor@mail.ru

Victoria S. Ismailova, <https://orcid.org/0000-0001-8506-2558>, State Health Institution "Regional Clinical Oncology Dispensary", 1 Smirnovskoe ushchel'e, Saratov 410001, Russia, ismailova_viktoria@mail.ru

Valentina P. Polyanskaya, <https://orcid.org/0000-0002-4773-527X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, polvalpet@gmail.com

Vasily I. Sidorov, <https://orcid.org/0000-0002-8955-2105>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, sidorovsgu50@mail.ru

Denis V. Terin, <https://orcid.org/0000-0003-2850-4406>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, terinden@mail.ru

Anton A. Mashkov, <https://orcid.org/0000-0002-9070-7477>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, lab32@mail.ru

Background and Objectives: Porous silicon nanowires (SiNP) obtained by the method of metal stimulated chemical etching (EE method) are of great interest. The physical properties of this material depend significantly on the morphology of the nanostructures and their sizes. Given in the literature data on the effect of small doses of ionizing radiation on metals and alloys and the effect of irradiation on the properties of porous silicon and SiNP, makes sense to modify not only the substrate, but also the SiNP layer during its formation by irradiation. A change in the morphology of the formed layers with increasing *in situ* irradiation within small doses can affect the properties of SiNP. In the literature known to us, this issue is not considered. This work presents studies of the total reflection, Raman scattering, and photoluminescence of SiNP upon irradiation with γ -rays directly in the production process (*in situ*). **Materials and Methods:** The formation of nanoporous silicon structures was performed on non-irradiated and irradiated with small doses of gamma-quanta substrates. The substrates were processed by the Saratov State University's betatron electron brake accelerator at a maximum energy of $E_{\text{ymax}} \sim 25$ MeV. The radiation dose was 30 and 40 kR. A layer of porous SiNP nanosilicon was formed on irradiated and non-irradiated substrates. Samples were obtained by water-based non-electric etching or metal-stimulated chemical etching. The method of chemical etching EE is based on the replacement of silicon when reducing $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ on the surface of the silicon substrate using Ag in an aqueous solution of AgNO_3 . Porous silicon structures were formed by a two-stage method on irradiated gamma-quanta and non-irradiated *p*-type silicon substrates with a resistivity of 4.5 Ω cm, oriented in the plane $\langle 111 \rangle$. The substrate was lowered into an aqueous solution of 0.01 M AgNO_3 and 5M HF for 60 s., then was etched in an aqueous solution of 5M HF, 0.5 M H_2O_2 for 20, 40 and 60 minutes, respectively. The studied nanoporous structures were obtained on irradiated and non-irradiated substrates without irradiation and when irradiated *in situ* with inhibitory gamma radiation of the medical linear electron accelerator Varian Unique of State Health Institution "Regional Clinical Oncology Dispensary" at an electron



energy of 6 MeV. After receiving the samples, they were purified in concentrated nitric acid for an hour. The structural properties of SiNP were studied using measurements on an analytical complex based on the Mira 2 LMU scanning electron microscope, as well as the DRON-4 diffractometer using an x-ray tube with a copper anode (Cu-K α). Full reflection spectra in the range of 500–1100 nm were obtained using a LOMO SF-56 spectrophotometer equipped with a special integrating set-top box. Raman spectra were recorded using a Renishaw inVia spectrometer. **Results:** The samples under study are quasicrystalline ensembles of silicon nanowires oriented almost normal to the substrate. The thickness of the SiNP layer is of the order of 1–8 μm , depending on the preparation conditions, and the diameter of the nanowires was 30–400 nm. In all SiNP samples, a decrease in total reflection was observed in the wavelength range of 400–1000 nm as compared to a single-crystal substrate, which is associated with light scattering on an inhomogeneous structural surface. At the initial stage of the process, the defective state of the substrate was decisive; microstresses on the substrate disappear when it is irradiated. For SiNP samples, total reflection increased with increasing radiation dose over time (from 0 to 24 kR) due to improved surface quality, reduced scattering, and a change in layer thickness. In addition, *in situ* monitoring of SiNP samples indicates the influence of not only the radiation dose of the formed layer on the reflection value, but also the dose of preliminary irradiation of the substrate. Raman spectra were studied to determine the effect of gamma-irradiation on the properties of porous silicon – SiNP *in situ*. The intensity of the main peak of Raman scattering of SiNP samples obtained on non-irradiated and irradiated substrates is significantly higher compared to the intensity of the main peak characteristic of single-crystal silicon. Against the background of the high Raman signal, light scattering from particles with broken bonds does not appear and basically gives a maximum – a peak P₁ of the order of 519.5 cm⁻¹, slightly shifted to the low-frequency region relative to the maximum of peak P₁ of a single-crystal silicon substrate 520 cm⁻¹. An increase in the irradiation dose of the substrate leads to an increase in the intensity of the main Raman peak. Studies of Raman spectroscopy of nanostructured porous silicon-silver layers have revealed the effect of surface giant signal amplification (SERS). The maximum silver content is below the surface of the samples. The depth of the silver-enriched layer is about 250–400 nm. The photoluminescence peak of SiNP samples formed on irradiated and non-irradiated substrates shifts to the short-wavelength region as the radiation dose increases. The shift is much more dependent on the dose of the substrate than on the irradiation of the layer. The calculated nanocrystallite size by λ_{max} was about 2 nm. **Conclusion:** The results of an experimental study of the optical properties of porous Si structures obtained by metal-stimulated chemical etching when irradiated with small doses of gamma-quanta directly during *in situ* formation are presented. *In situ* monitoring of samples indicates the influence not only of the radiation dose of the resulting layer on the value of total reflection, but also the dose of pre-irradiation of the substrate. Studies of Raman spectroscopy of nanostructured layers of “porous silicon-silver” revealed the effect of surface giant signal amplification in samples. There is a shift in the wavelength of the maximum photoluminescence from 600 nm to 750 nm when the irradiation of the substrate changes from 0 to 40 kR at the same radiation dose of the layer.

Keywords: porous silicon, nanostructures, nanowires, X-ray diffractometry, morphology, *in situ*, gamma rays, radiation dose, microstresses, defects, Raman scattering, reflection, photoluminescence.

Received: 28.05.2020 / Accepted: 07.08.2020 / Published: 30.11.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: *The authors are grateful to associate professor, PhD Daniil N. Bratashov for assistance in the study of Raman spectra and associate professor, PhD Aleksey A. Serdobintsev for the study of samples by secondary ion mass spectrometry.*

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-07-00752).

References

- Huang Z., Geyer N., Werner P., Gösele U. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, iss. 2, pp. 285–308. DOI:10.1002/adma.201001784
- Meicheng Lia, Yingfeng Lia, Wenjian Liua, Luo Yueb, Ruike Lia, Younan Luo, Mwenya Trevora, Bing Jianga, Fan Baia, Pengfei Fua, Yan Zhao, Chao Shenc, Joseph Michel Mbenguea. Metal-assisted chemical etching for designable monocrystalline silicon nanostructure. *Materials Research Bulletin*, 2016, vol. 76, pp. 436–449. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.01.006
- Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangxu Cheng, Luchun Wang, Xiangna Liu. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, iss. 2, pp. 797–803. DOI: 10.1063/1.356432
- Cao G., Wang Y. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. 2nd ed. World Scientific Publishing Company, 2011, book 2. 596 p. (World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology).
- Kotkovsky G. E., Kuzishchin Yu. A., Nabieva I. R., Martynov I. L., Chistyakova A. A. Photophysical properties of porous silicon and its application in engineering and biomedicine. *Yadernaya fizika i inzhiniring [Nuclear Physics and Engineering]*, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 174–192 (in Russian). DOI: 10.1134/S2079562913020073
- Smerdov R. S., Spivak Ju. M. Raman spectroscopy of nanostructured porous silicon-silver layers. Fundamental problems of radio-engineering and device construction «INTERMATIC–2017». *Proceedings of the International Scientific and Technical Conference «INTERMATIC – 2017»*. Ed. by A. Sigov. Moscow, MIREA Publ., 2017, pp.161–163 (in Russian).
- Gonchar K. A., Kitaeva V. Y., Zharik G. A., Eliseev A. A., Osminkina L. A. Structural and optical properties of silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching with ammonium fluoride. *Front. Chem.*, 2019, vol. 6, pp. 1–7. DOI: 10.3389/fchem.2018.00653
- Galushka V. V., Zharkova E. A., Terin D. V., Sidorov V. I., Khasina E. I. Mechanisms of frequency-dependent conductivity of mesoporous silicon at γ -irradiation with small doses. *Tech. Phys. Lett.*, 2019, vol. 45, pp. 533–536. DOI:10.1134/S1063785019060063



9. Bilenko D. I., Galushka V. V., Zharkova E. A., Sidorov V. I., Terin D. V., Khasina E. I. The effect of low doses of gamma radiation on the electrophysical properties of mesoporous silicon. *Tech. Phys. Lett.*, 2017, vol. 43, pp. 166–168. DOI: 10.1134/S1063785017020031
10. Bilenko D. I., Belobrovaya O. Ya., Terin D. V., Galushka V. V., Galushka I. V., Zharkova E. A., Polyanskaya V. P., Sidorov V. I., Yagudin I. T. Effect of low γ -radiation doses on the optical properties of porous silicon. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 3, pp. 331–334. DOI: 10.1134/S1063782618030077
11. Mamontov A. P., Chernov I. P. *Effekt malykh doz ioniziruyushchego izlucheniia* [Small dose ionizing radiation effect]. Tomsk, Del'taplan Publ., 2009. 286 p. (in Russian).
12. Chernov I. P., Mamontov A. P., Korotchenko I. A. Radiation ordering of the structure of imperfect semiconductor crystals. *Sov. Phys. Semicon.*, 1980, vol. 14, no. 11, pp. 2271–2273 (in Russian).
13. Chernov I. P., Mamontov A. P., Cherdantsev P. A., Chakhlov B. V. Ordering the crystal structure by ionizing radiation. *Russ. Phys. J.*, 1994, vol. 37, no. 12, pp. 1161–1168 (in Russian). DOI: 10.1007/BF00569797
14. Chernov I. P., Mamontov A. P. Ordering of the crystal structure by ionizing radiation (the effect of small doses of ionizing radiation). *Izv. Tomsk. Politekhn. Univers. Inzhiniring georesursov*, 2000, vol. 303, iss. 1, pp. 74–80 (in Russian).
15. Chernov I. P., Mamontov A. P., Betaki A. L. Anomalous effect of small doses of gamma radiation on metals and alloys. *Atomic Energy*, 1984, vol. 57, iss. 1, pp. 56–58 (in Russian).
16. Astrova E. V., Vitman R. F., Emtsev V. V. Effect of γ -radiation on the properties of porous silicon. *Semiconductors*, 1996, vol. 30, no. 3, pp. 279–286.
17. Belobrovaya O. Ya., Galushka V. V., Karagaychev A. L., Zharkova E. A., Polyanskaya V. P., Sidorov V. I., Terin D. V., Mantsurov A. A. Nanostructured Porous Silicon Layers Formation at Low Doses of γ -Radiation. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 312–316 (in Russian). DOI:10.18500/1817-3020-2019-19-4-312-316
18. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence. *Physical Review B*, 2010, vol. 82, pp. 125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
19. Ledoux G., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H., Guillois O., Reynaud C. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, pp. 4834. DOI: 10.1063/1.1485302
20. Georgobiani V. A., Gonchar K. A., Osminkina L. A., Timoshenko V. Y. Structural and photoluminescent properties of nanowires formed by the metal-assisted chemical etching of monocrystalline silicon with different doping level. *Semiconductors*, 2015, vol. 49, pp. 1025–1029. DOI: 10.1134/S1063782615080084

Cite this article as:

Belobrovaya O. Ya., Galushka V. V., Ismailova V. S., Polyanskaya V. P., Sidorov V. I., Terin D. V., Mashkov A. A. Effect of Small Doses of Gamma Radiation on the Optical Properties of Nanostructured Silicon Obtained by Metal-Stimulated Chemical Etching *in situ*. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2020, vol. 20, iss. 4, pp. 288–298 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2020-20-4-288-298>
