Экспериментальное обоснование эффективности использования метода спектроскопии КР в процессе комплексных аналитических исследований

В.М. Ротштейн*, Х.Б. Ашуров, Р.Х. Ашуров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Мирзо Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 07.12.2021.

* Corresponding author: e-mail vladimir.rotshteyn@gmail.com, Phone: +998 93 384 40 04

В работе продемонстрирована высокая эффективность использования Раман спектрометра при проведении комплексных исследований в составе аналитического оборудования. На примере анализа спектров КР образцов карбида кремния, по наличию спектральных полос 194, 777 и 827 см$^{-1}$, определена принадлежность образца монокристаллического карбида кремния к 4H политипу. Спектры КР образцов селенида кадмия использовали для контроля за аморфной и кристаллической фазами в пленках селенида кадмия. Отжиг образца селенида кадмия при температуре 800°C приводит к значительному уменьшению интенсивности спектральной полосы, соответствующей аморфной составляющей. Характерные изменения, происходящие в монокристаллическом кремнии в процессе имплантации бора с разной концентрацией, исследованы также методом спектроскопии КР. Детально рассмотрены уширения и смещения пика по частоте, свидетельствующие о возникновении напряжений, деформаций и дефектов в кристаллической решетке, являющихся результатом процесса ионной имплантации бора.

Ключевые слова: комплексные аналитические исследования, спектрометрия комбинационного рассеяния, политипы кристаллов, аморфный кремний, процесс имплантации.

The high efficiency of using the Raman spectroscopy method in complex investigations of a number of physical properties of research objects has been demonstrated. On the example of the analysis of the Raman spectra of silicon carbide samples, by the presence of spectral bands at 194 cm^{-1}, 777 cm^{-1}, and 827 cm^{-1}, it was determined that the sample of single-crystal silicon carbide belongs to the 4H polytype.The Raman spectra of cadmium selenide samples were used for monitoring the amorphous and crystalline phases in cadmium selenide films. It is shown that annealing of a cadmium selenide sample at a temperature of 800°C leads to a significant decrease in the intensity of the spectral band corresponding to the amorphous component. The characteristic changes occurring in single-crystal silicon during implantation with boron with different concentrations have been investigated by Raman spectroscopy. The issue of the observed broadening and frequency shift of the peak, which indicates the appearance of stresses, deformation, and defects in the crystal lattice, resulting from the process of ion implantation of boron, is considered in detail.

Keywords: complex analytical studies, Raman spectrometry, crystal polytypes, amorphous silicon, implantation process.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v23i4.292

I. Введение

Получение наиболее полной информации о качественных и количественных характеристиках

исследуемых объектов, как правило, обеспечивается в рамках комплексных аналитических исследований. Эффективность таких исследований во многом зависит как от правильного выбора применяемых методов, так и от аналитических возможностей используемого оборудования. В связи с этим в процессе подготовки к комплексным аналитическим исследованиям необходимо произвести выбор приборов, оптимально соответствующих по возможностям своих технических характеристик требованиям решаемой задачи.

В качестве одного из наиболее универсальных вариантов такого выбора в настоящей работе рассматриваются возможности метода спектроскопии комбинационного рассеяния, реализуемые с помощью InViaRaman спектрометра производства компании «Renishaw», Великобритания.

Спектральный, или спектроскопический анализ – это физический или физико-химический метод установления химического состава и строения соединения, основанный на рассмотрении различных спектров атомов или молекул [1-8]. Данный анализ используется для изучения химических и физических особенностей веществ на фоне испускания или поглощения света. Одним из основных направлений таках исследований является качественный или количественный анализ изучаемых образцов [1, 2].

Сложность качественного спектрометрического анализа связана с наличием большого количества спектральных линий на аналитической спектрограмме. Процесс расшифровки и идентификации такой спектрограммы осуществляется благодаря наличию различных спектральных атласов с эталонными спектрами испускания и поглощения большого числа элементов, с указанием длин волн и относительных интенсивностей линий.

Задача количественного анализа – определение реального содержания конкретных элементов в анализируемом образце. При этом в методе количественного спектрального анализа используется тот факт, что интенсивность аналитической линии возрастает с увеличением содержания соответствующего элемента в исследуемом образце.

Как известно, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), так называемая рамановская спектроскопия, является спектроскопическим методом, предназначенным для изучения вращательных, колебательных и прочих низкочастотных мод анализируемого вещества в спектральном интервале, примерно, от 2 до 4000 $см^{-1}$.

Метод основан на явлении неупругого (комбинационного, рамановского) рассеяния монохроматического света в видимом, ближнем ИК или ближнем УФ, диапазонах. Спектроскопия комбинационного рассеяния дает бесценную возможность получения «отпечатков пальцев» молекул с помощью соответствующих аналитических исследований. В рамках таких исследований также возможен анализ изменений, происходящих в структуре молекулярных связей, связанных с изменением состояния, деформацией и напряжениями.

Метод КР напоминает инфракрасную спектроскопию, но обладает рядом положительных особенностей, таких как:

– неразрушающий, бесконтактный метод;

– полное отсутствие пробоподготовки;

– возможность регистрировать спектры веществ, находящихся в прозрачной для лазерного излучения упаковке;

– получение спектров объектов (доменов) размером от 1 мкм;

– прямая регистрация спектров от 5–10 $см^{-1}$ до 4000 $см^{-1}$ без пробоподготовки и в присутствии воды.

Изучение возможностей методик исследований, проводимых с использованием Раман спектрометра, осуществлялось нами в процессе проведения целого ряда экспериментов, причем для широкого круга исследуемых объектов и для самых различных областей применения. Результаты таких исследований представлены в настоящей работе.

II. Исследования и анализ результатов

Спектры комбинационного рассеяния монокристаллов карбида кремния различных политипов исследовались достаточно подробно в работах ряда авторов, к примеру [9, 10].

Хотя разные модификации кристаллов SiC мало отличаются по значениям многих параметров, так как представляют собой одинаковые слои кремния и углерода, составленные в несколько отличном порядке, что затрудняет их идентификацию по политипу, применяемый авторами метод комбинационного рассеяния позволял, за счет чувствительности метода к длительности кратных периодов в кристаллической решетке, четко фиксировать линии, соответствующие определенному политипу монокристаллов SiC.

Следует отметить, что метод комбинационного рассеяния позволяет выявить наличие даже ма-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

лых включений политипов монокристаллов карбида кремния в исследуемых образцах.

Результаты исследований, представленные в [9, 10], были применены нами для интерпретации соответствующих спектров комбинационного рассеяния в процессе идентификации и качественного анализа образцов SiC.

Исследования проводились с помощью InVia Raman спектрометра производства компании «Renishaw», Великобритания.

Измерения вели при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения применяли Cobolt CW 532 nm DPSS лазер с длиной волны излучения 532 нм и номинальной энергией 100 мВт, с использованием дифракционной решётки с периодом 1800 линий/мм, а в качестве регистрирующего устройства – штатный детектор Renishaw CCD Camera.

Для определения принадлежности образца монокристаллического карбида кремния к тому или иному политипу были использованы данные о положении линий в спектрах комбинационного рассеяния карбида кремния различных политипов, приведенные в работе [11]. Анализ полученного спектра показал, что спектр, представленный на рис. 1, демонстрирующий спектральные полосы 194 $см^{-1}$, 777 $см^{-1}$, 827 $см^{-1}$, достаточно уверенно согласуется с данными из [11], соответствующими монокристаллическому карбиду кремния 4H политипа.

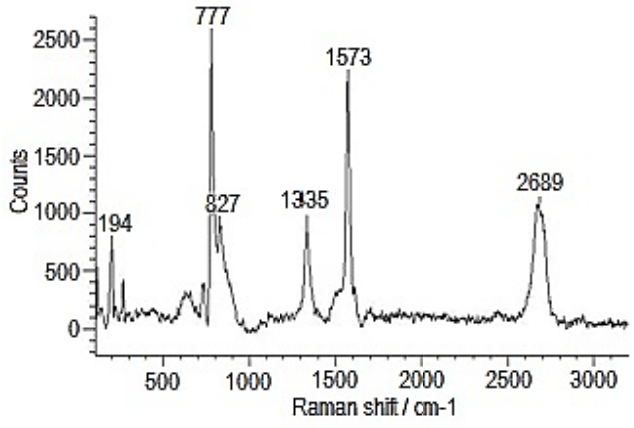


Рисунок 1. Спектр комбинационного рассеяния образца карбида кремния.

В проведенных нами исследованиях также использован тот факт, что спектроскопия КР, или рамановская спектроскопия, может быть применена в виде экспрессного неразрушающего метода анализа для определения характеристик объектов исследований, позволяющего по форме и положению пиков рамановского рассеяния оценить размер нанокристаллов и соотношение аморфной и кристаллической фаз, анализировать состав кристаллов и оценивать деформации и напряжения в кристаллах.

Образцы, имеющие пленочные покрытия из селенида кадмия CdSe, мы исследовали с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния на InVia Raman спектрометре производства компании «Renishaw», Великобритания, при возбуждении линиями RL785 Class 3B Laser лазера с длиной волны излучения 785 нм.

На рис. 2 представлен спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния с пленочным покрытием из селенида кадмия CdSe, нанесенным методом вакуумного испарения.

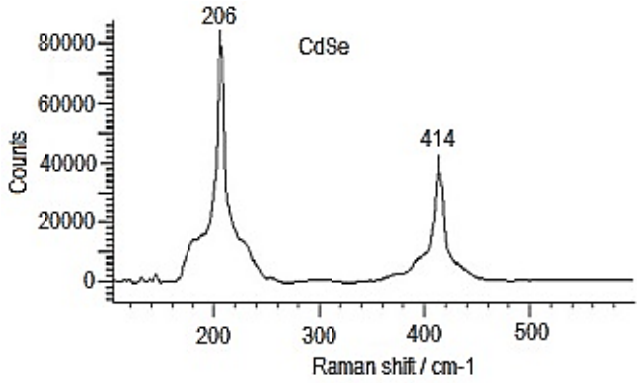


Рисунок 2. Спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния с пленочным покрытием из селенида кадмия CdSe, нанесенным методом вакуумного испарения.

На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния с пленочным покрытием из селенида кадмия CdSe, нанесенным методом вакуумного испарения, подвергнутого процедуре последующего отжига в вакууме при температуре 800°C.

Представленные на рис. 2 и 3 результаты хорошо согласуются с данными, приведенными авторами работы [12, 13]. Анализ полученных спектров, проведенный с использованием результатов и выводов, приведенных в работах [12, 13], позволяет предположить, что в спектре, изображенном на рис. 2, наблюдаются как моды аморфного селенида кадмия ~180 $см^{-1}$, так и моды, отвечающие за наличие кристаллической фазы в плёнке ~206 $см^{-1}$. Таким образом, из анализа спектра комбинационного рассеяния следует, что плёнка имеет аморфно-кристаллическую структуру.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

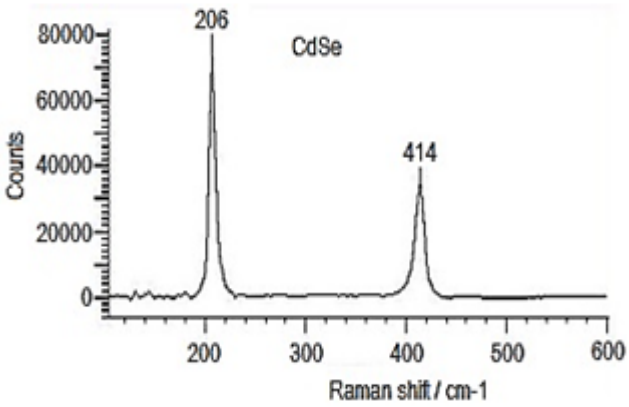


Рисунок 3. Спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния с пленочным покрытием из селенида кадмия CdSe, нанесенным методом вакуумного испарения, подвергнутого процедуре последующего отжига в вакууме при температуре 800°C.

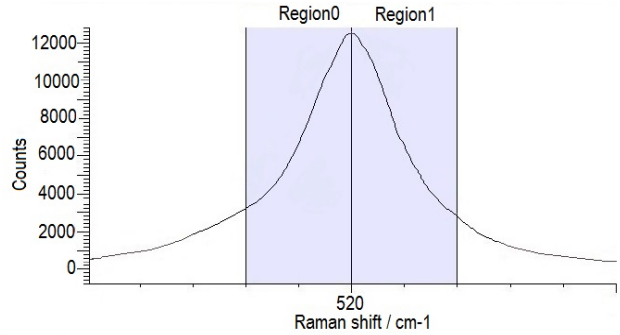
Следует отметить, что уширение полос комбинационного рассеяния, как правило, свидетельствует о структурных особенностях, в частности, степени кристалличности и качестве кристаллов, в нашем случае – структуры пленки селенида кадмия.

Последующий отжиг исследуемого образца при температуре порядка 800°C приводит к видоизменению соответствующего спектра комбинационного рассеяния (рис. 3), что свидетельствует о существенном восстановлении кристаллической структуры пленочного покрытия.

При необходимости, анализируя рамановский спектр селенида кадмия, можно определить соотношение аморфной и кристаллической составляющих в структуре пленки. Для этого достаточно вычислить интегральные интенсивности спектральных полос, соответствующих кристаллическому и аморфному пикам.

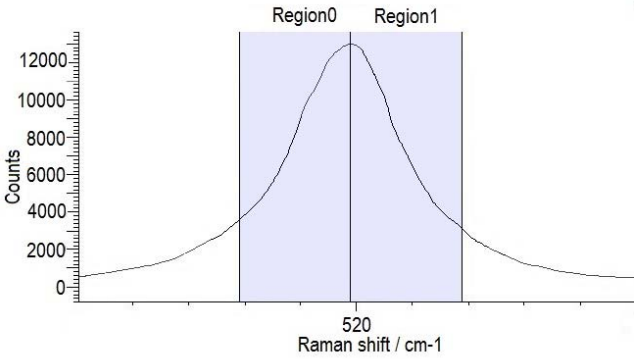
Методом спектрометрии КР нами исследованы и образцы монокристаллического кремния, имплантированные бором с разной концентрацией.

На рис. 4 представлен спектр комбинационного рассеяния образца чистого монокристаллического кремния. На рис. 5 представлен спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния, имплантированного бором с концентрацией C_B=1.4×10^{14} cm^{-3}. На рис. 6 представлен спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния, имплантированного бором с концентрацией C_B=4.55×10^{14} cm^{-3}.



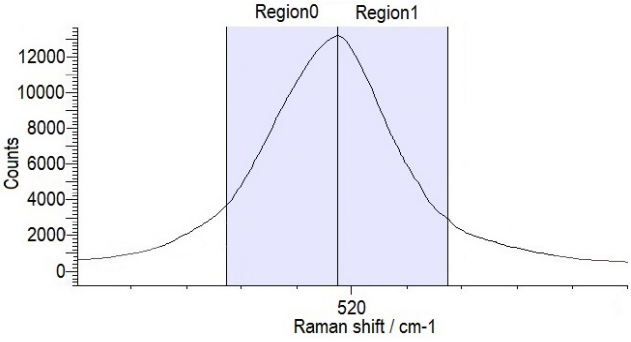
Region	Start	End	Width	Area
Region0	515.953	519.991	4.03769	31854.165240
Region1	519.959	523.997	4.03769	31465.777268

Рисунок 4. Спектр КР монокристаллического кремния, не прошедшего процедуру имплантации бором.



Region	Start	End	Width	Area
Region0	515.763	519.786	4.023	35864.043472
Region1	519.757	523.787	4.03	31652.249782

Рисунок 5. Спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния, имплантированного бором с концентрацией C_B=1.4×10^{14} cm^{-3}.



Region	Start	End	Width	Area
Region0	515.482	519.489	4.007	38231.127202
Region1	519.475	523.496	4.021	31823.249781

Рисунок 6. Спектр комбинационного рассеяния монокристаллического кремния с концентрацией бора C_B=4.55×10^{14} cm^{-3}.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что в спектрах наблюдается изменение формы пика и его положения с характерной зависимостью от роста концентрации имплантированного бора.

Для более детального изучения наблюдаемых изменений спектра у каждого из этих спектров были определены интегральные интенсивности двух областей спектральной полосы монокристаллического кремния, расположенных слева (Region0) и справа (Region1) от частоты, соответствующей максимальной интенсивности пика, шириной 4 $см^{-1}$ каждая.

Очевидно, что сопоставляя значения отношений интегральных интенсивностей Region0 к соответствующим интегральным интенсивностям Region1, определенным для каждого спектра, можно получить важную информацию о имеющих место изменениях пика монокристаллического кремния.

В процессе анализа было определено, что значения отношений интегральных интенсивностей Region0 к соответствующим интегральным интенсивностям Region1 для чистого кремния составляют 1.012 для кремния, имплантированного бором с концентрацией C_B=1.4×10^{14} $см^{-3}$, и 1.133 для кремния, имплантированного бором с концентрацией C_B=4.55×10^{14} $см^{-3}$; отношение составляет 1.201.

Регистрируемый рост значения отношений интегральных интенсивностей подтверждает наблюдаемое нами для спектров образцов монокристаллического кремния, имплантированных бором, уширение пика с изменением его симметрии.

При этом наблюдается сдвиг пика по частоте и увеличение полуширины пика монокристаллического кремния, от образца чистого кремния, к образцам, имплантированным бором, с характерной зависимостью от роста концентрации имплантированного бора.

Все зарегистрированные нами изменения спектров комбинационного рассеяния образцов монокристаллического кремния, такие как изменение формы пика кремния и его смещение по частоте в спектре комбинационного рассеивания, являются результатом процесса ионной имплантации бора, приводящего к возникновению целого ряда факторов, влияющих на характеристики исследуемых образцов, напряжения, деформации и дефектов, в кристаллической решетке образца монокристаллического кремния.

Таким образом, полученные результаты наглядно демонстрируют возможность использования метода комбинационного рассеяния для контроля за такого рода изменениями в исследуемых образцах.

Представленные в настоящей работе аналитические возможности спектрометрии КР были эффективно использованы нами в процессе целого ряда исследований, проводимых с помощью InVia Raman спектрометра [14-17].

III. Заключение

На основании результатов проведенных исследований продемонстрирована высокая эффективность использования метода спектроскопии КР при проведении комплексных исследований.

Анализ спектров комбинационного рассеяния образцов карбида кремния, полученных с использованием InVia Raman спектрометра, показал присутствие спектральных полос, соответствующих 194 $см^{-1}$, 777 $см^{-1}$ и 827 $см^{-1}$, что обеспечило возможность определения принадлежности образца монокристаллического карбида кремния к 4H политипу.

На примере исследования образцов селенида кадмия показана возможность контроля за наличием аморфной и кристаллической фаз в пленках селенида кадмия методом комбинационного рассеяния. Получено, что отжиг образца селенида кадмия при температуре 800°C приводит к значительному уменьшению интенсивности спектральной полосы, соответствующей аморфной составляющей в спектре комбинационного рассеяния селенида кадмия.

Результаты исследования образцов монокристаллического кремния, имплантированных бором с разной концентрацией, проведенные с использованием спектроскопии КР, обеспечили возможность оценки влияния процесса имплантации бора на характеристики образцов. Так, если величина отношения интегральной интенсивности левой (Region0) области спектральной полосы к правой (Region1) для образца чистого кремния составила 1.012, то для образца кремния, имплантированного бором с концентрацией C_B=1.4×10^{14} $см^{-3}$ составила 1.133, а для образца кремния, имплантированного бором с концентрацией C_B=4.55×10^{14} $см^{-3}$; составила 1.201. Соответствующее этому несимметричное уширение пика, а также наблюдаемое смещение пика по частоте свидетельствуют о возникновении напряжений, деформаций и дефектов в кристаллической решетке, являющихся результатом процесса ионной имплантации бора.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

Данные результаты, представляющие лишь часть аналитических возможностей метода комбинационного рассеяния для исследования самых различных объектов, наглядно демонстрируют эффективность использования метода КР в процессе комплексных аналитических исследований.

Метаданные

Experimental substantiation of the efficiency of using the Raman spectroscopy method in the complex analytical studies

V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, R.Kh. Ashurov

Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The high efficiency of using the Raman spectroscopy method in complex investigations of a number of physical properties of research objects has been demonstrated. On the example of the analysis of the Raman spectra of silicon carbide samples, by the presence of spectral bands at 194 cm^{-1}, 777 cm^{-1}, and 827 cm^{-1}, it was determined that the sample of single-crystal silicon carbide belongs to the 4H polytype.The Raman spectra of cadmium selenide samples were used for monitoring the amorphous and crystalline phases in cadmium selenide films. It is shown that annealing of a cadmium selenide sample at a temperature of 800°C leads to a significant decrease in the intensity of the spectral band corresponding to the amorphous component. The characteristic changes occurring in single-crystal silicon during implantation with boron with different concentrations have been investigated by Raman spectroscopy. The issue of the observed broadening and frequency shift of the peak, which indicates the appearance of stresses, deformation, and defects in the crystal lattice, resulting from the process of ion implantation of boron, is considered in detail.

Keywords: complex analytical studies, Raman spectrometry, crystal polytypes, amorphous silicon, implantation process

Литература (References)

[1] Ye.V. Alekseevskiy. Kolichestvenniy analiz: uchebnik, 4-e izd. (Moskva-Leningrad, Ximicheskaya literatura, 1953).
[2] A.A. Bataev. Fizicheskie metody kontrolya kachestva materialov, uchebnoe posobie; A.A. Bataev, V.A. Bataev, L.I. Tushinskiy, S.A. Kotorov, D.E. Butorin, D.A. Sukhanov, Z.B. Bataeva, A.I. Smirnov, A.V. Ploxov. Red. A.A. Bataev (Novosibirsk, NGTU, 2000).
[3] L.V. Vilkov. Fizicheskie metody issledovaniya v khimii (Moskva, MGU im. M.V. Lomonosova, 1996).
[4] L.V. Vilkov. Fizicheskie metody issledovaniya v khimii. Strukturnye metody i opticheskaya spektroskopiya, ucheb-nik. L.V. Vilkov, Yu.A. Pentin (Moskva, Vysshaya shkola, 1987).
[5] L.G. Pakhomov. Fizicheskie metody issledovaniya neorganicheskikh veshestv i materialov: uchebno-metodicheskiy material. L.G. Paxomov, N.G. Chernorukov, Ye.V. Suleymanov, K.V. Kirьyanov (Novgorod: NNGU, 2006).
[6] A.B. Remizov. Analiticheskoe prilojenie kolebatel′noy spektroskopii: rukovodstvo k NIR, UIRS, kursovym i diplomnym rabotam (Kazan′, KXTI, 1985).
[7] D.F. Gaynutdinova. Analiticheskaya khimiya i fiziko-khimicheskie metody analiza: konspekt lektsiy (Kazan′, KGEU, 2008).
[8] M.I. Lebedeva. Analiticheskaya khimiya i fiziko-khimicheskie metody analiza, uchebnoe posobie (Tambov, TGTU, 2005).
[9] D.W. Feldman, J.H. Parker, Jr., W.H. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev. **170**, 698 (1968).
[10] D.W. Feldman, J.H. Parker, Jr., W.J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev. **173**, 787 (1968).
[11] I.G.Aksyanov, M.E. Kompan, I.V.Kul′kova. Fizika tverdogo tela **52**, No.9, 1724-1728 (2010).
[12] V.S. Vinogradov, G. Karchevski, I.V. Kucherenko, N.N. Mel′nik, P. Fernandes. Fizika tverdogo tela **50**, No.1, 159-162 (2008).
[13] Z.T. Kangю Nanotechnology **17**, 4477-4482 (2006).
[14] V.N Arustamov, R.Kh. Ashurov, V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, I.Kh. Khudaykulov. Journal of Physics: Conference Series 1686, 012013 (2020), LaPlas 2020.DOI: https://doi.Org/10.1088/1742-6596/1686/1/012013
[15] V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, R.Kh. Ashurov.. Uzbek Journal of Physics **22**, No.5, 314-324, (2020). DOI: https://doi.org/10.52304/.v22i5.197
[16] V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, R.Kh. Ashurov. Journal of Applied Spectroscopy **88**, No.6, .851-855 (2021). Doi: https://doi.org/10.47612/0514-7506-2021-88-6-962-966
[17] V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, R.Kh. Ashurov. Journal of Applied Spectroscopy **88**, No.4, 550-555 (2021). Doi: https://doi.org/10.1007/s10812-021-01232-1

Комплекс аналитик тадқиқотлар жараёнида Раман спектроскопияси усулидан фойдаланиш самарадорлигини экспериментал асослаш

В.М. Ротштейн, Х.Б. Ашуров, Р.Х. Ашуров

У.А. Арифов номидаги ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон.

Амалга оширилган тадқиқотлар натижаларига кўра, комплекс тадқиқотлар ўтказишда Раман спектроскопияси усулидан фойдаланишнинг юқори самарадорлиги намоён бўлди. Кремний карбид намуналарининг Раман спектрларини таҳлил қилиш мисолида 194 $см^{-1}$, 777 $см^{-1}$ ва 827 $см^{-1}$ спектрал чизиқлар мавжудлиги билан 4H политипига тегишли бир кристалли кремний карбид

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

намунаси аниқланди. Кадмий селенид намуналарининг Раман спектрлари кадмий селенид плёнкаларида аморф ва кристалл фазаларни кузатиш учун ишлатилган. 800°C ҳароратда кадмий селенид намунасини қиздирилиши аморф компонентга мос келадиган спектрал чизиқнинг интенсивлигини сезиларли даражада пасайишига олиб келиши кўрсатилган. Ҳар хил концентрацияли бор билан имплантация пайтида монокристалли кремнийда юзага келадиган характерли ўзгаришлар Раман спектроскопияси билан ўрганилди. Борнинг ион имплантацияси жараёнидан келиб чиқадиган кучланишлар, деформациялар ва кристалл панжарадаги нуқсонларнинг пайдо бўлишини кўрсатадиган чўққининг кузатилган кенгайиши ва частотасининг силжиши масаласи кўриб чиқилди.

Калит сўзлар: комплекс аналитик тадқиқотлар, Раман спектрометрияси, кристалл политиплари, аморф кремний, имплантация жараёни

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.