УДК 535.016 + 535.39 + 535.44

Установление взаимосвязи между коэффициентами отражения, преломления и показателем пористости для слоев мезопористого кремния с различной морфологией поверхности

Н. Г. Галкин¹, Д. Т. Ян², К. Н. Галкин¹, А. В. Непомнящий¹

¹ Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

² Дальневосточный государственный университет путей сообщения, 680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47

Аннотация. Предложен способ оценки пористости слоев мезопористого кремния (мезо-ПК) из спектров отражения в области видимого и ближнего ИК-излучения на основе интерференционного метода с установленной толщиной пленки мезо-ПК и использования известной в литературе диаграммы пористость – бездисперсионный показатель преломления пористого кремния. Показано, что для расчета бездисперсионного показателя преломления необходимо использовать только пики максимумов и минимумов в интерференционной картине в диапазоне длин волн (450-900 нм). На основе спектров отражения образцов мезопористого кремния (мезо-ПК) с интерференционными особенностями в видимом и ближнем ИК-диапазоне и толщин по данным СЭМ-изображений их поперечных сколов проведена оценка значений показателей преломления. Обнаружено, что картины интерференции в слое мезо-ПК наблюдаются в ограниченном диапазоне толщин и со слабо развитой морфологией. В диапазоне толщин слоев пористого кремния до 6.5 мкм пористость возрастает при увеличении плотности тока анодирования и сохранении времени анодирования. При пористости слоя мезо-ПК ниже 20 % и значительных шероховатостях при толщине слоя мезо-ПК от 14.2 мкм и выше в спектрах отражения в видимом и ближнем ИК-диапазоне интерференционные особенности не появляются.

Ключевые слова: мезопористый кремний, толщина пористого кремния, пористость, интерференция, спектры отражения.

✉ Николай Галкин, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

Establishment of Relationship between the Reflection and Refraction Coefficients and the Porosity Index for Mesoporous Silicon Layers with Different Surface Morphology

Nikolay G. Galkin¹, Dmitry T. Yan², Konstantin N. Galkin¹, Alexander V. Nepomnyashchiy¹

¹ Institute of Automation and Control Processes of FEB RAS (5, Radio St., Vladivostok, 690041, Russian Federation)

² Far Eastern State Transport University (47, Serysheva St., Khabarovsk, 680021, Russian Federation)

Summary. A method based on the interference method is proposed allowing the evaluation of the porosity of mesoporous silicon (meso-PS) layers. The meso-PS layer porosity was evaluated using the visible and near-infrared regions of the reflection spectra and the dispersionless refractive index diagram of porous silicon known in the literature; the meso-PS film thickness was specified. It is shown that for calculating the dispersionless refractive index it is necessary to use only the peaks of maxima and minima in the interference pattern in the wavelength range of (450-900 nm). The interference found in the reflection spectra in the mid- and far-infrared range of (9-30 μm) is not associated with the interference in the meso-PS layer, but refers to a thicker (tens of microns) layer in the silicon substrate, in which after anodic etching the dispersionless refractive index decreases slightly. The refractive index values were estimated based on the reflection spectra of meso-PS samples with interference features in the visible and near-IR ranges and on the thickness values according to the data obtained from the SEM images of the sample transverse cleavages. It is found that in the meso-PS layers the patterns of interference are observed for the limited range of thicknesses and only in the layers with a poorly developed morphology. In the range of the PS layer thicknesses up to 6.5 μm , the porosity increases with an increase in the anodizing current density and at keeping the time of anodizing. When the porosity of the PS layer is below 20 % or in the case of large values of the PS layer thickness (14.2 μm and more), this method cannot be used due to an increase in the absorption coefficient in meso-PS or a sharp development of the relief of the upper layer of meso-PS and the breakdown of interference in its layer in the visible and near-infrared range.

Keywords: mesoporous silicon, porous silicon thickness, porosity, interference, reflectance spectra.

✉ Nikolay Galkin, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

ВВЕДЕНИЕ

Открытие явления видимой фотолюминесценции пористого кремния (ПК) [1] определило развитие кремниевой фотоники в новых направлениях, среди которых можно выделить светоизлучающие структуры [2 – 7], фотонные кристаллы [8], фотодетекторы [9], антиотражающие покрытия для солнечных элементов [10] и ряд других. Вместе с тем, прогресс в развитии новых направлений в значительной степени зависит от физических и морфологических свойств пористого кремния, воспроизводимости его характеристик.

Одной из важных характеристик пористого кремния является пористость. Используемые в настоящее время методы газовой и жидкостной порометрии [11] имеют существенные недостатки, такие, как загрязнение образцов при измерении, необходимость значительных затрат времени, получение информации лишь об открытых порах.

При малых изменениях веса и толщины образца использование гравиметрического метода [12] и профилометра [13, 14] затруднительно и приводит к значительным расхождениям. Для определения показателя преломления используют эллипсометрию [15 – 17]. Также был предложен бесконтактный метод, основанный на измерении поглощения рентгеновских лучей, позволяющий получить более точные результаты [18].

Авторы статьи [19] провели расчет показателя преломления слоев пористого кремния в рамках модели эффективной двухкомпонентной среды, состоящей из кремния и пор. Для определения параметров слоя применялась многоугловая эллипсометрия. Исследователи обратили внимание на то, что изучение пористого кремния выбранным методом имеет особенности, связанные с несовершенством границы «пористый кремний-подложка» и неоднородностей в слое ПК, которые вносят погрешности, как в процесс регистрации оптического сигнала, так и на результаты расчетов.

Анализ оптических характеристик проводился в соответствии с моделью Бруггемана [20], согласно которой пористый кремний в результате окисления состоит из 3 компонент: кремния, оксида кремния и пор. Уравнение Бруггемана [20] имеет следующий вид:

$$F(f - x) + G2.27x + V(1 - f - 1.27x) = 0 \quad (1)$$

где F , G , V – функции, связанные с показателями преломления кремния, оксида кремния и пористого кремния, соответственно, f и x – объемные доли кремния и оксида кремния.

Авторы статьи [19] определили объемные доли оксида кремния x для известных значений n из соотношения:

$$x = \frac{fF + (1-f)V}{F - 2.27G + 1.27V} \quad (2)$$

В соответствии с измерениями значений n методом эллипсометрии и рассчитанных значений пористости слоев была определена графическая зависимость между пористостью слоя и показателем преломления ПК [19].

Вышеизложенное приводит к выводу о том, что применение бесконтактных методов (в частности, оптических) для определения пористости слоев кремния в дальнейшем является более перспективным, так как они не взаимодействуют с веществом и являются неразрушающими. Целью представленной работы явилось установление взаимосвязи между коэффициентом отражения, коэффициентом преломления и показателем пористости для слоев мезопористого кремния с различной морфологией для определения пористости слоев кремния. Предлагаемый метод может рассматриваться как экспресс-метод для оценки пористости тонких слоев, получаемых анодированием с различной плотностью тока и длительностью анодирования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения мезопористого кремния был использован двухсторонне полированный монокристаллический кремний р-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1 – 2 Ом·см. На обратную сторону подложки осаждали в вакууме при комнатной температуре слой алюминия толщиной 15 нм.

Значения толщин слоев для поперечного скола пористого кремния определялись с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400. Спектры отражения образцов мезо-ПК регистрировались в диапазоне 200 – 900 нм на спектрометре Hitachi U-3010 с интегрирующей сферой, а в диапазоне длин волн 900 – 25000 нм – на Фурье-спектрофотометре Bruker Vertex 80v. Углы падения света на образец составляли 7° для Hitachi U-3010 и 11° – для Bruker Vertex 80v.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате анодного травления монокристаллического кремния p-типа проводимости в растворе концентрированной фтористоводородной кислоты и изопропилового спирта (1:1) при плотности тока 10 мА/см² [21] и продолжительности травления 10, 15 и 30 минут получены образцы (образцы 3-1, 3-5 и 3-6, соответственно) с различной толщиной пористого слоя. Дополнительно было проведено анодирование образца (3-3) с другой плотностью тока (20 мА/см²) в течение 20 минут.

Для первой серии образцов были определены значения толщин слоев для поперечного скола с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1). Видно, что слои пористого кремния состоят из вертикальных колонн с малой пористостью, поэтому их можно квалифицировать как мезо-пористый кремний (мезо-ПК), имеющий достаточно резкую границу раздела с монокристаллической подложкой. Невысокий контраст изображений связан с зарядкой слоев мезо-ПК электронным пучком при длительном сканировании в процессе регистрации изображения.

Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных сколов образцов со слоями мезопористого кремния, полученных в результате анодного травления: а) №3-1, t = 10 мин; б) №3-5, t = 15 мин; в) №3-6, t = 30 мин
 Fig. 1. SEM images of transverse cleavages of samples with mesoporous silicon layers obtained as a result of anodic etching (a: 3-1, t = 10 min; b: 3-5, t = 15 min; c: 3-6, t = 30 min)

Зависимость значений толщины слоя пористого кремния от продолжительности анодного травления представлена на рис. 2. Видно, что наблюдается почти линейный рост толщины слоя мезопористого кремния с увеличением времени анодирования. Полученные значения толщин хорошо совпадают с данными для предполагаемых толщин с данной плотностью анодирования [21, 22]. Поскольку толщины слоев мезо-ПК изменяются от 4.48 мкм до 14.2 мкм (рис. 2), а подложка кремния является прозрачной в области длин волн больше 1.1 мкм, то следует ожидать появление интерференции от слоя мезо-ПК при длинах волн менее 2 мкм в спектрах отражения полученных двухслойных образцов. По периоду интерференционной картины с известной толщиной слоя можно восстановить показатель преломления (бездисперсионный) слоя мезо-ПК. Используя величину показателя преломления и анализ оптических характеристик пористого кремния в соответствии с моделью Бруггемана [20] и данными работы [19], можно восстановить значение пористости слоя мезо-ПК.

Рис. 2. Зависимость толщины слоя мезопористого кремния от продолжительности анодного травления при плотности тока 10 мА/см²
Fig. 2. Dependence of the thickness of the mesoporous silicon layer on the duration of anodic etching at a current density of 10 mA/cm²

Расчет значений показателя преломления для образцов ПК, полученных при различной продолжительности анодного травления, выполняли в соответствии с методикой, приведенной в [23] и учитывающей оптическую разность хода.

При нормальном падении света на пленку оптическая разность хода равна:

$$\Delta = 2dn \pm \lambda / 2, \quad (3)$$

где n – бездисперсионный показатель преломления пленки, а d – ее толщина.

В случае падения света под углом α ($\alpha = 7^\circ$ или 11° в наших спектрофотометрах в разных диапазонах длин волн) соотношения между соседними максимумами и минимумами в спектре отражения с интерференционными особенностями имеют вид:

$$\Delta_{\max} = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \pm \lambda_1 / 2 = k\lambda_1 \quad (4)$$

$$\Delta_{\min} = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \pm \lambda_2 / 2 = k\lambda_2, \quad (5)$$

где α – угол падения света на пленку, а λ_1 и λ_2 – длины волн, соответствующие максимуму и минимуму, соответственно, в спектре отражения.

После преобразования выражений (2) и (3) получим:

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} = \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1). \quad (6)$$

Тогда показатель преломления определяется по формуле:

$$n = \sqrt{\sin^2 \alpha + \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \right)^2 \cdot \frac{1}{(2d)^2}}. \quad (7)$$

Расчеты бездисперсионного показателя преломления по формуле (7) проведем для всех анодированных образцов со слоями мезо-ПК из спектров отражения в ближнем и/или среднем ИК-диапазонах и определим величину пористости в соответствии с диаграммой, приведенной в статье [19]. Используем все различимые пары максимум – минимум в спектрах отражения для определения показателя преломления и оценки его среднеквадратичного отклонения. Результаты расчетов представим в таблице.

Таблица – Расчетные величины показателя преломления, погрешности и оценка пористости для различных образцов ПК

Table – Calculated values of the refractive index, errors and estimation of porosity for various meso-PS samples

Образец № / Sample no.	n	σ	ρ , %
3-1	-	-	-
3-3	1.20	0.12	56
3-5	3.19	0.04	20
3-6	-	-	-

На рис. 3 представлены спектры отражения образца №3-1 ($j = 10 \text{ мА/см}^2$, $t_{\text{тр}} = 10 \text{ мин}$, $d \approx 4.48 \text{ мкм}$) в видимом и ИК-диапазоне. В спектре отражения образца №3-1 в видимом диапазоне характерной интерференции не наблюдается (рис. 3, *a*), что связано с достаточно высоким поглощением и малой пористостью данного слоя мезо-ПК в области видимого и ближнего ИК-излучения. В пользу этого говорит достаточно высокий коэффициент отражения ($R = 0.16 - 0.18$) при длинах волн $600 - 900 \text{ нм}$ (рис. 3, *a*), который всего в два раза меньше, чем для объемного монокристаллического кремния [24]. Выраженные интерференционные особенности появляются в спектре отражения в ИК-диапазоне в области длин волн $8 - 37 \text{ мкм}$ (рис. 3, *b*), что свидетельствует об интерференции как в слое мезо-ПК, так и в модифицированном слое кремниевой подложки, поскольку оба обладают прозрачностью в данном диапазоне волновых чисел, связанной с малым коэффициентом поглощения в кремнии, так и в мезо-пористом кремнии [1, 7, 22, 24]. Это позволяет использовать формулу (5) для расчета показателя преломления для каждой из пяти пар максимумов и минимумов в спектре отражения в ИК-области при длинах волн $10 - 25 \text{ мкм}$ (рис. 3, *b*), расчетов средней величины показателя преломления и возможной ошибки.

Рис. 3. Спектры отражения образца №3-1: в видимом (*a*) и инфракрасном (*b*) диапазонах длин волн
Fig. 3. Reflectance spectra of sample No. 3-1: visible (*a*) and infrared (*b*) ranges of wavelengths

Использование толщины только слоя мезо-ПК по данным СЭМ-картин поперечного среза (рис. 1, *a*) показало крайне высокое и не реалистичное значение показателя преломления ($n_o = 13.9$), что свидетельствует о наличии в кремниевой подложке после анодного травления некоторого модифицированного слоя с несколько меньшей величиной бездисперсионного показателя преломления по сравнению с монокристаллическим кремнием ($n_o = 3.42$ [24]) и толщиной примерно в 4 раза большей, чем толщина мезо-ПК. Только в этом случае может наблюдаться интерференция в указанном диапазоне длин волн (рис. 3, *b*). Следовательно, основной вклад в интерференцию в области среднего ИК-диапазона вносит модифицированный слой кремниевой подложки, а не слой мезо-ПК. А отражение в ближней ИК-области, отображает вклад слоя мезо-ПК, но его пористость достаточно мала (менее 10 % [19]), что незначительно повышает прозрачность слоя мезо-ПК и не приводит к формированию интерференции в нем.

На рис. 4 представлены спектры отражения образца №3-5 ($j = 10 \text{ мА/см}^2$, $t_{\text{тр}} = 15 \text{ мин}$, $d \approx 6.5 \text{ мкм}$) в видимом и ИК-диапазоне. Поскольку, исходя из данных на рис. 2, после 15 минут анодирования увеличилась толщина слоя мезопористого кремния в образце №3-5, и, по-видимому, его пористость, то интерференционные особенности в спектре отражения начали наблюдаться уже в ближнем ИК-диапазоне длин волн ($700 - 900 \text{ нм}$, рис. 4, *a*). В среднем и дальнем ИК-диапазонах (рис. 4, *b*) также наблюдаются интерференционные особенности от 9 мкм до 18 мкм . При переходе от среднего к дальнему ИК-диапазону (более 20 мкм) в спектре отражения также появляются пики, связанные с поглощением на оптических фонах, как в работе [21]. Расчеты коэффициента преломления слоя мезо-ПК были проведены для максимумов и минимумов в спектре отражения в

ближнем ИК-диапазоне по шести парам максимумов и минимумов (716 – 853 нм, рис. 4, *a*) Определенные значения среднего показателя преломления и его среднеквадратичного отклонения показаны в таблице. Полученные значения показателя преломления позволили определить величину пористости в слое мезо-ПК в образце №3-5 из диаграммы в работе [19]: 20 % (таблица). Расчеты по интерференционным особенностям в среднем ИК-диапазоне (9 – 18 мкм, рис. 4, *b*) показали, что основной вклад, как и для образца №3-1 (рис. 3, *b*), вносит модифицированный слой кремниевой подложки, а не слой мезо-ПК, который полностью прозрачен. В этом случае отражение определяется в основном модифицированным слоем кремниевой подложки с уменьшенным бездисперсионным показателем преломления, а величина коэффициента отражения $R = 0.3 - 0.5$ (рис. 4, *b*) сопоставима с отражением от монокристаллического кремния в этом диапазоне длин волн [24].

Рис. 4. Спектры отражения образца №3-5: в видимом (*a*) и инфракрасном (*b*) диапазонах длин волн
Fig. 4. Reflection spectra of sample No. 3-5: in the visible (*a*) and infrared (*b*) ranges of wavelengths

Рис. 5. Спектры отражения образца №3-6: в видимом (*a*) и инфракрасном (*b*) диапазонах длин волн
Fig. 5. Reflection spectra of sample No. 3-6: in the visible (*a*) and infrared (*b*) ranges of wavelengths

На рис. 5 представлены спектры отражения в видимом и ближнем, среднем и дальнем ИК-диапазонах для образца №3-6, сформированного при следующих режимах анодирования: $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ и $t = 30 \text{ мин}$. Согласно данным СЭМ (рис. 1, *c*), толщина слоя мезопористого кремния при данном режиме анодирования равна 14.2 мкм. В видимом и ближнем ИК-диапазоне длин волн (рис. 5, *a*) наблюдаются слабые колебания в спектре отражения (выше 700 нм), которые связаны с началом интерференционных особенностей, но определить их период не представляется возможным из-за ограничения диапазона использованного спектрофотометра. В среднем и дальнем ИК-диапазоне интерференционные особенности также отсутствуют (рис. 5, *b*) и сильно уменьшается величина коэффициента отражения, что определяется потерями на отражение при сильном

рельефе поверхности слоя мезо-ПК и срывом интерференционного сложения за счет отсутствия плоской границы раздела в верхнем слое мезо-ПК. Данные потери приводят к снижению коэффициента отражения до 6 – 8 % в видимом и ближнем ИК-диапазоне длин волн (рис. 5, *a*) и в среднем и дальнем ИК-диапазоне длин волн до 0.5 – 2 % (рис. 5, *b*). Для столь толстых и развитых поверхностей уже нельзя применять методику оценки коэффициента преломления по формуле (7) (см. таблицу).

Рис. 6. Спектры отражения образца №3-3: в видимом (а) и инфракрасном (б) диапазонах длин волн
 Fig. 6. Reflection spectra of sample No. 3-3: in the visible (a) and infrared (b) ranges of wavelengths

В результате анодного травления был приготовлен образец №3-3 мезопористого кремния при плотности анодного тока $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ и времени анодирования 10 минут. На рис. 6, *a, b* представлены спектры отражения образца №3-3 в видимом и ближнем ИК-диапазоне и в среднем и дальнем ИК-диапазоне, а на рис. 7 – СЭМ-изображение его поперечного скола.

Рис. 7. СЭМ-изображение поперечного скола образца № 3-3 пористого кремния, полученного в результате анодного травления ($j=20 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ мин.}$, $d = 5,6 \text{ мкм}$)
 Fig. 7. SEM image of a transverse cleavage of sample No. 3-3 of mesoporous silicon obtained as a result of anodic etching ($j = 20 \text{ mA / cm}^2$, $t = 10 \text{ min.}$, $d = 5.6 \text{ }\mu\text{m}$)

Из рис. 7 видно, что толщина слоя мезопористого кремния составляет 5.6 мкм. Полученное значение толщины меньше планируемого (около 8.5 мкм) для плотности тока 10 mA/cm^2 (рис. 2). Известно, что увеличение плотности тока при анодировании приводит к увеличению пористости [25, 26], но данных о влиянии на толщину слоя не обнаружено. Анализ поперечного скола образца №3-3 (рис. 7) с поперечным срезом образца №3-5 с близким временем анодирования (рис. 1, *b*) показал увеличение шероховатости поперечного скола, что соответствует изменению его пористости. В спектре отражения образца №3-3 в видимом и ближнем ИК-диапазонах наблюдается вхождение в интерференционные максимумы и минимумы при 450 – 850 нм (рис. 6, *a*), которые, как и для

образца №3-5 (рис. 4, *a*) свидетельствуют о периодическом сложении и вычитании световых волн от верхнего слоя мезо-ПК и его границы раздела с кремнием, несмотря на определенную повышенную шероховатость верхнего слоя мезо-ПК (рис. 7), которая связана с формированием слоя с повышенной пористостью и некоторой неоднородностью. Такой нарушенный поверхностный слой обычно существует и характеризуется толщиной от 20 до 200 нм и более в зависимости от времени анодирования и плотности тока анодирования [27, 28]. Но такая толщина не может оказывать заметное влияние на интерференцию в слое мезо-ПК толщиной 6.5 мкм. В среднем и дальнем ИК-диапазонах длинах волн (8 – 50 мкм) (рис. 6, *b*) наблюдаются слабые интерференционные особенности, которые связаны с началом интерференции не в слое мезо-ПК, а в модифицированном слое монокристаллического кремния толщиной около 7.5 мкм, если использовать оценку по формуле (7). Используя формулу (7) для пяти пар максимумов и минимумов в спектре отражения в видимом и ближнем ИК-диапазоне (рис. 6, *a*) был проведен расчет бездисперсионного показателя преломления (n). По пяти полученным величинам n рассчитали среднюю величину ($n_0 = 1.2$) и среднеквадратичную ошибку ($\sigma = 0.12$), которые представлены в таблице. Полученные значения бездисперсионного показателя преломления позволили определить величину пористости в слое мезо-ПК в образце №3-3 из диаграммы в работе [19], которая составила 56 % (таблица).

Исследования спектров отражения образцов со слоями мезопористого кремния с толщинами от 4.5 мкм до 14.2 мкм показали, что интерференционные особенности от слоя мезо-ПК всегда появляются в видимой и ближней ИК-области света, если его толщины находятся в диапазоне 4.0 – 6.5 мкм и пористость слоя составляет от 20 до 60 %. Поэтому для расчета бездисперсионного показателя преломления необходимо использовать только пики максимумов и минимумов в интерференционной картине в диапазоне длин волн (450 – 900 нм). Интерференция, обнаруженная в спектрах отражения в области среднего и дальнего ИК-диапазона (9 – 30 мкм), не связана с интерференцией в слое мезо-ПК, а относится к более толстому (от единиц до одного – двух десятков микрон) слою в кремниевой подложке, у которого после анодного травления несколько уменьшается бездисперсионный коэффициент преломления. Без таких изменений в подложке толщиной 350 мкм никакие интерференционные особенности до длины волны в 150 мкм не наблюдаются. При толщинах мезопористого кремния более 10 мкм сильно возрастает неоднородность поверхности, а также границы раздела с монокристаллическим кремнием, что нарушает условия возникновения интерференции и ограничивает возможность корректных расчетов показателя преломления, а значит и определения его пористости. При малой пористости слоев мезо-ПК или присутствии нарушенного слоя достаточной толщины в спектре отражения в видимом и ближнем-ИК диапазоне не появляются интерференционные пики, что не позволяет провести оценку его толщины и пористости бесконтактным способом. Увеличение плотности тока анодирования с $j = 10 \text{ мА/см}^2$ до $j = 20 \text{ мА/см}^2$ при неизменной длительности (10 минут) приводит к существенному увеличению пористости слоя мезо-ПК с 20 % до 56 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ оценки пористости слоев ПК из спектров отражения в области видимого и ближнего ИК-излучения на основе интерференционного метода и использования известной в литературе [19] диаграммы пористость – бездисперсионный показатель преломления пористого кремния. Из полученных результатов сделан вывод о том, метод может быть использован только при значениях толщины ПК не более 7 мкм и пористостью от 20 % и выше, для которых возможна оценка пористости по спектрам отражения. В случае больших значений толщины ПК (14 мкм и выше) данный способ не может быть использован за счет резкого развития рельефа верхнего слоя мезо-ПК и срыва интерференции в его слое в видимом и ближнем ИК диапазоне. Установлено, что пористость возрастает с двукратным увеличением плотности тока анодирования при постоянном времени процесса.

Работа выполнена с финансовой поддержкой государственного бюджета по теме ИАПУ ДВО РАН в 2021 году (№ 0202-2021-0002).

The work was carried out with financial support from the state budget on the subject of IACP FEB RAS in 2021 (No. 0202-2021-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Applied Physics Letters, 1990, vol. 57, iss. 10, pp. 1046-1048. <https://doi.org/10.1063/1.103561>
2. Fujiwara M., Matsumoto T., Kobayashi H., Tanaka K., Happon N., Horii K. Strong enhancement and long-term stabilization of porous silicon photoluminescence by laser irradiation // Journal of Luminescence, 2005, vol. 113, iss. 3-4, pp. 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.10.020>
3. Jiang D. T., Coulthard I., Sham T. K., Lorimer J. W., Frigo S. P., Feng X. H., Rosenberg R. A. Observations on the surface and bulk luminescence of porous silicon // Journal of Applied Physics, 1993, vol. 74, iss. 10, pp. 6335-6340. <https://doi.org/10.1063/1.355156>
4. Kim H., Hong C., Lee C. Enhanced photoluminescence from porous silicon passivated with ultrathin aluminum film // Material Letters, 2009, vol. 63, iss. 3-4, pp. 434-436. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.004>
5. Koyama H. Strong photoluminescence anisotropy in porous silicon layers prepared by polarized light-assisted anodization // Solid State Communications, 2006, vol. 138, iss. 12, pp. 567-570. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.002>
6. Zhang C., Li C., Liu Z., Zheng G., Xue C., Zuo Y., Cheng B., Wang Q. Enhanced luminescence from porous silicon nanowire arrays // Nanoscale Research Letters, 2013, vol. 8, iss. 1, pp. 277-280. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-277>
7. Галкин Н. Г., Ян Д. Т. Механизмы видимой электролюминесценции в диодных структурах на основе пористого кремния. Обзор // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122, № 6. С. 960-968. <https://doi.org/10.7868/S0030403417050075>
8. Долгова Т. В., Майдыковский А. И., Мартемьянов М. Г., Маровский Г., Маттеи Дж., Шумахер Д., Яковлев В. А., Федянин А. А., Акципетров О. А. Гигантская вторая гармоника в микрорезонаторах на основе фотонных кристаллов пористого кремния // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики // 2001, Т. 73, № 1, С. 8-12.
9. Rossi A. M., Bohn H. G. Photodetectors from porous silicon // Physica Status Solidi A, 2005, vol. 202, iss. 8, pp. 1644-1647. <https://doi.org/10.1002/pssa.200461209>
10. Tsujino K., Matsumura M., Nishimoto Y. Texturization of multicrystalline silicon wafers solar cells by chemical treatment using metallic catalyst // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, vol. 90, iss. 1, pp. 100-110. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.02.019>
11. Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
12. Завадский С. А., Бондаренко А. В. Гравиметрические методы определения пористости анодно обработанного кремния // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. 2017. № 8(110). С. 21-25.
13. Herino R., Bomchil G., Barla K., Bertrand C., Ginoux J. L. Porosity and pore size distributions of porous silicon layers // Journal of Electrochemical Society, 1996, vol. 134, iss. 8, pp. 1994-2000. <https://doi.org/10.1149/1.2100805>
14. Pickering C., Beale M. I., Robbins D. I., Pearson P. I., Greef R. J. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon // Journal of Physics C Solid State Physics, 1984, vol. 17, iss. 35, pp. 6535-6552. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/17/35/020>
15. Fauchet P. M., Tsybekov L., Duttagupta S. P., Hirschman K. D. Stable photoluminescence and electroluminescence from porous silicon // Thin Solid Films, 1998, vol. 297, iss. 1-2, pp. 254-260. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09438-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09438-2)
16. Canham L. T., Houlton M. R., Leong W. Y., Pickering C., Keen J. M. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature // Journal of Applied Physics, 1991, vol. 70, iss. 1, pp. 422-431. <https://doi.org/10.1063/1.350293>
17. Fried M., Wormeester H., Zoethout E., Lohner T., Polgar O., Barsony I. In situ spectroscopic ellipsometric investigation of vacuum annealed and oxidized porous silicon layers // Thin Solid Films, 1998, vol. 313-314, iss. 1, pp. 459-463. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00864-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00864-X)
18. Ратников В. В. Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния Рентгеновским методом // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 5. С. 956-958.
19. Астрова Е. В., Воронков В. Б., Ременюк А. Д., Толмачев В. А., Шуман В. Б. Изменение параметров и состава тонких пленок пористого кремния в результате окисления. Эллипсометрические исследования // Физика и техника полупроводников, 1999, том 33, выпуск 10, сс. 1264-1270.
20. Aspnes D. E., Theeten J. B. Dielectric function of Si-SiO₂ and Si-Si₃N₄ mixtures // Journal of Applied Physics, 1979, vol. 50, iss. 7, pp. 4928-4935. <https://doi.org/10.1063/1.325596>

21. Галкин Н. Г., Ян Д. Т., Галкин К. Н., Чусовитин Е. А., Боженко М. В. Воздействие погружения слоев пористого кремния в водные растворы бромида лития и нитрата железа на стабильность и интенсивность фотолюминесценции // *Химическая физика и мезоскопия*. 2018. Т. 20, № 2. С. 188-201.
22. Галкин Н. Г., Ян Д. Т., Галкин К. Н., Чусовитина С. В. Влияние типа поверхностных связей в мезопористом кремнии на кинетику его фотолюминесценции при длительном хранении // *Химическая физика и мезоскопия*. 2020. Т. 22, № 2. С. 143-154. <https://doi.org/10.15350/17270529.2020.2.14>
23. Ландсберг Г. С. Оптика. Учебное пособие для вузов. 7 изд. М.: Физматлит, 2017. 852 с.
24. Pankov J. I. Optical Processes in Semiconductors. Dover Books on Physics, 2nd Revised ed. edition, New York, 2010.
25. Li M., Hu M., Zeng P., Ma S., Yan W., Qin Y. Effect of etching current density on microstructure and NH_3 – sensing properties of porous silicon with intermediate-sized pores // *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 108, pp. 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.106>
26. Kulathuraan K., Mohanraj K., Natarajan B. Structural, optical and electrical characterization of nanostructured porous silicon: Effect of current density // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, vol. 152, pp. 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.055>
27. Chamard V., Dolino G., Muller F. Origin of parasitic surface film on p+ type porous silicon // *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 84, iss. 12, pp. 6659-6666. <https://doi.org/10.1063/1.369041>
28. Fukuda Y., Zhou W., Furuya K., Suzuki H. Photoluminescence change of As-prepared and aged porous silicon with NaOH treatment // *Journal Electrochemical Society*, 1999, vol. 146, iss. 7, pp. 2697-2701. <https://doi.org/10.1149/1.1391994>

REFERENCES

1. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 1990, vol. 57, iss. 10, pp. 1046-1048. <https://doi.org/10.1063/1.103561>
2. Fujiwara M., Matsumoto T., Kobayashi H., Tanaka K., Happon N., Horii K. Strong enhancement and long-term stabilization of porous silicon photoluminescence by laser irradiation. *Journal of Luminescence*, 2005, vol. 113, iss. 3-4, pp. 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.10.020>
3. Jiang D. T., Coulthard I., Sham T. K., Lorimer J. W., Frigo S. P., Feng X. H., Rosenberg R. A. Observations on the surface and bulk luminescence of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 74, iss. 10, pp. 6335-6340. <https://doi.org/10.1063/1.355156>
4. Kim H., Hong C., Lee C. Enhanced photoluminescence from porous silicon passivated with ultrathin aluminum film. *Material Letters*, 2009, vol. 63, iss. 3-4, pp. 434-436. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.004>
5. Koyama H. Strong photoluminescence anisotropy in porous silicon layers prepared by polarized light-assisted anodization. *Solid State Communications*, 2006, vol. 138, iss. 12, pp. 567-570. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.002>
6. Zhang C., Li C., Liu Z., Zheng G., Xue C., Zuo Y., Cheng B., Wang Q. Enhanced luminescence from porous silicon nanowire arrays. *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, iss. 1, pp. 277-280. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-277>
7. Galkin N. G., Yan D. T. Mechanisms of visible electroluminescence in diode structures on the basis of porous silicon: A Review. *Optics and Spectroscopy*, 2017, vol. 122, no. 6, pp. 919-925. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/S0030400X17050071>
8. Dolgova T. V., Maïdikovskii A. I., Martem'yanov M. G., Fedyanin A. A., Aktsipetrov O. A., Marovsky G., Schuhmacher D., Mattei G., Yakovlev V. A Giant second harmonic generation in microcavities based on porous silicon photonic crystals. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (Jep Letters)*, 2001, vol. 73, no. 1, pp. 6-9. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/1.1355395>
9. Rossi A. M., Bohn H. G. Photodetectors from porous silicon // *Physica Status Solidi A*, 2005, vol. 202, iss. 8, pp. 1644-1647. <https://doi.org/10.1002/pssa.200461209>
10. Tsujino K., Matsumura M., Nishimoto Y. Texturization of multicrystalline silicon wafers solar cells by chemical treatment using metallic catalyst // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, vol. 90, iss. 1, pp. 100-110. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.02.019>
11. Plachenov T. G., Kolosentsev S. D. *Porometriya* [Porometry]. Leningrad: Khimiya Publ., 1988. 176 p.
12. Zavadskiy S. A., Bondarenko A. V. Gravimetricheskie metody opredeleniya poristosti anodno obrabotannogo kremniya [Gravimetric methods for determining porosity of anodically treated silicon: features of realization and accuracy estimation]. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki* [Doklady BGUIR], 2017, no. 8(110), pp. 21-25. (In Belarus).
13. Herino R., Bomchil G., Barla K., Bertrand C., Ginoux J. L. Porosity and pore size distributions of porous silicon layers // *Journal of Electrochemical Society*, 1996, vol. 134, iss. 8, pp. 1994-2000. <https://doi.org/10.1149/1.2100805>
14. Pickering C., Beale M. I., Robbins D. I., Pearson P. I., Greef R. J. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon // *Journal of Physics C Solid State Physics*, 1984, vol. 17, iss. 35, pp. 6535-6552. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/17/35/020>

15. Fauchet P. M., Tsybekov L., Duttagupta S. P., Hirschman K. D. Stable photoluminescence and electroluminescence from porous silicon // *Thin Solid Films*, 1998, vol. 297, iss. 1-2, pp. 254-260. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09438-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09438-2)
16. Canham L. T., Houlton M. R., Leong W. Y., Pickering C., Keen J. M. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature // *Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 70, iss. 1, pp. 422-431. <https://doi.org/10.1063/1.350293>
17. Fried M., Wormeester H., Zoethout E., Lohner T., Polgar O., Barsony I. In situ spectroscopic ellipsometric investigation of vacuum annealed and oxidized porous silicon layers // *Thin Solid Films*, 1998, vol. 313-314, iss. 1, pp. 459-463. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00864-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00864-X)
18. Ratnikov V. V. Determining the porosity of synthetic opals and porous silicon by X-ray methods. *Physics of the Solid State*, 1997, vol. 39, no. 5, pp. 856-858. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/1.1129984>
19. Astrova E. V., Voronkov V. B., Remenyuk A. D., Shuman V. B., Tolmachev V. A. Variation of the parameters and composition of thin films of porous silicon as a result of oxidation: Ellipsometric studies. *Semiconductors*, 1999, vol. 33, no. 10, pp. 1149-1155. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/1.1187885>
20. Aspnes D. E., Theeten J. B. Dielectric function of Si-SiO₂ and Si-Si₃N₄ mixtures // *Journal of Applied Physics*, 1979, vol. 50, iss. 7, pp. 4928-4935. <https://doi.org/10.1063/1.325596>
21. Galkin N. G., Yan D. T., Galkin K. N., Chusovitina S. V., Bozhenko M. V. Vozdeystvie pogrucheniya sloev poristogo kremniya v vodnye rastvory bromida litiya i nitrata zheleza na stabil'nost' i intensivnost' fotoluminestsentsii [Effect of immersion of the porous silicon layer in aqueous solutions of lithium bromide and iron nitrate on the stability and intensity of photoluminescence]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2018, vol. 20, no. 2, pp. 188-201. (In Russian).
22. Galkin N. G., Yan D. T., Galkin K. N., Chusovitina S. V. Vliyanie tipa poverkhnostnykh svyazey v mezoporistom kremnii na kinetiku ego fotoluminestsentsii pri dlitel'nom khraneni [Influence of the Type of Surface Bonds in Mesoporous Silicon on the Kinetics of its Photoluminescence During Long Storage]// *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2020, vol. 22, no. 2, pp. 143-154. (In Russian). <https://doi.org/10.15350/17270529.2020.2.14>
23. Landsberg G. S. *Optika. Uchebnoe posobie dlya vuzov. 7 izd.* [Optics. Textbook for universities. 7th edition]. Moscow: Fizmatlit Publ., 2017. 852 p.
24. Pankov J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Books on Physics, 2nd Revised ed. edition, New York, 2010.
25. Li M., Hu M., Zeng P., Ma S., Yan W., Qin Y. Effect of etching current density on microstructure and NH₃ – sensing properties of porous silicon with intermediate-sized pores. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 108, pp. 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.106>
26. Kulathuran K., Mohanraj K., Natarajan B. Structural, optical and electrical characterization of nanostructured porous silicon: Effect of current density. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, vol. 152, pp. 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.055>
27. Chamard V., Dolino G., Muller F. Origin of parasitic surface film on p+ type porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 84, iss. 12, pp. 6659-6666. <https://doi.org/10.1063/1.369041>
28. Fukuda Y., Zhou W., Furuya K., Suzuki H. Photoluminescence change of As-prepared and aged porous silicon with NaOH treatment. *Journal Electrochemical Society*, 1999, vol. 146, iss. 7, pp. 2697-2701. <https://doi.org/10.1149/1.1391994>

Поступила 08.11.2021; после доработки 22.11.2021; принята к опубликованию 25.11.2021
Received 08 November 2021; received in revised form 22 November 2021; accepted 25 November 2021

Галкин Николай Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

Nikolay G. Galkin, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

Ян Дмитрий Тхакбонович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ДВГУПС, Хабаровск, Российская Федерация

Dmitry T. Yan, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Far Eastern State University of Railways, Khabarovsk, Russian Federation

Галкин Константин Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

Konstantin N. Galkin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

Непомнящий Александр Владимирович, младший научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

Alexander V. Nepomnyaschiy, Junior Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation