

Оптические свойства слоев пористого кремния, полученных с использованием электролита $\text{HCl} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

© А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова*

Государственный институт редкометаллической промышленности,
109017 Москва, Россия

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Получена 9 декабря 1997 г. Принята к печати 20 мая 1998 г.)

Исследовались свойства образцов пористого кремния, проявляющих интенсивную фотолюминесценцию, не деградирующих со временем, а также под действием интенсивного лазерного излучения. Образцы были изготовлены с добавлением в обычный фтористо-водородный электролит соляной кислоты. Пик фотолюминесценции от полученных слоев пористого кремния располагался при энергиях 1.85–1.9 эВ. Сигнал фотолюминесценции от образцов, изготовленных на тех же исходных подложках по стандартной методике, без HCl в составе электролита, имел на 2 порядка меньшую интенсивность. Исследовалась деградация образцов пористого кремния со временем и под действием лазерного излучения различной мощности. Для образцов пористого кремния, полученных с максимальным содержанием HCl в составе электролита, сигнал фотолюминесценции не деградировал под действием лазерного излучения. В работе также исследовались инфракрасные спектры образцов с целью контроля химического состояния их поверхности. Получено, что резкое, в 100 раз, увеличение интенсивности сигнала фотолюминесценции от образцов, изготовленных по предложенной методике, может быть связано как с особенностями структурного строения слоев пористого кремния, так и с наличием тонкого совершенного слоя SiO_2 на поверхности нанокристаллитов.

Пристальное внимание к изучению свойств пористого кремния (ПК) можно объяснить прежде всего проявлением интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра [1,2], представляющей интерес для технических приложений и не нашедшей к настоящему времени исчерпывающего физического объяснения [3,4].

На основании имеющихся данных вклад в фотолюминесценцию может давать либо излучение нанокристаллитов (НК) кремния, сдвинутое в видимую область спектра из-за квантово-размерных эффектов [5], либо излучение адсорбата типа силиконов, $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$, гидратов кремния [6], образующихся в процессе изготовления ПК, либо в результате его деградации. Необходимо принимать во внимание и возможный вклад в ФЛ излучения от интерфейса кремний/адсорбат [7]. Banerjee сделал предположение, что ФЛ в красной области спектра может быть связана с существованием комплексов типа локализованная дырка плюс ион кислорода, не участвующий в образовании мостиковых связей [8]. Наряду с обсуждением вопроса о природе ФЛ в пористом кремнии в последнее время все больше усилий направлено на исследование природы и механизмов деградации слоев ПК [9,10]. Пристальный интерес к этому вопросу оправдан с точки зрения возможности широкого использования ПК в оптоэлектронике. Некоторые авторы пытаются решать эту проблему, меняя время экспонирования и плотность протекающего через образец тока во время реакции электрохимического травления [11,12]. Изменить положение и форму пика ФЛ можно, применяя дальнейшую обработку ПК в различных химических [13,14] или газовых [15] средах. Многие авторы считают причиной деградации ФЛ слоев ПК либо пассивную, либо активную пассивацию поверхности нанокристаллитов после

изготовления [16]. В ряде случаев это приводит к сдвигу пика ФЛ в голубую область спектра [17], иногда, наоборот, имеет место сдвиг в красную сторону с уменьшением интенсивности ФЛ [18]; бывают случаи неоднозначного поведения сигнала ФЛ в процессе дальнейшего химического воздействия на образцы пористого кремния [19].

В данной работе описаны свойства структур ПК, не деградирующих с течением времени. При изготовлении этих образцов ПК мы изменили состав электролита, добавив к уже традиционным компонентам соляную кислоту HCl . Полученные слои ПК проявляли интенсивную ФЛ, почти на два порядка превосходящую сигнал ФЛ от образцов, полученных на тех же подложках традиционным методом, без добавления HCl в раствор электролита. Нами исследовались ФЛ свойства полученных структур ПК, деградация сигнала ФЛ со временем, в том числе под действием лазерного излучения различной мощности. Наряду с этим регистрировались инфракрасные (ИК) спектры исследуемых образцов, что дало нам возможность контролировать структуру и свойства поверхностных состояний ПК.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Исходным материалом для получения слоев ПК служил монокристаллический $p\text{-Si}(100)$ с удельным сопротивлением $\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, легированный бором. Образцы ПК изготавливались с использованием процедуры электролитического анодирования. Плотность протекающего через образец тока и время травления

составляли, соответственно, 30 мА/см² и 5 мин. Состав использовавшегося для получения образца 1 электролита был стандартным, т.е. HF:H₂O:C₂H₅OH в соотношении 1:1:1. Образцы 2–5 изготавливались при добавлении в электролит HCl: на 100 мл раствора, соответственно (мл): 2, 10, 20, 38. Далее образцы промывались в эталоне и высушивались в струе сухого воздуха. Толщина слоев пористого кремния составляла (10–20) мкм и контролировалась методами электронной и оптической микроскопии. Пористость ПК определялась на основании данных гравиметрических измерений и достигала 70% ± 5%. Исследование микроструктуры и морфологии поверхности нанокристаллитов в ПК проводилось с использованием электронного сканирующего микроскопа JEOL 840A с системой элементного анализа LINK. В процессе выполнения исследований регистрировались спектры ФЛ и инфракрасные оптические спектры. Спектральные зависимости ФЛ были получены с помощью двойного монохроматора ДФС-24 с приемником ФЭУ-79 при начальном возбуждении ФЛ стабилизированным аргоновым лазером на длинах волн 457.9, 488, 514.5 нм. Мощность лазерного излучения варьировалась в пределах от 0.5 до 100 мВт. Лазерный луч фокусировался в пятно площадью 1.4 мм². Среднее время сканирования составляло около 3 мин. Оптические спектры регистрировались с помощью быстросканирующего фурье-спектрометра IFS-113v (Bruker) в диапазоне волновых чисел (300–5000) см⁻¹ со спектральным разрешением не хуже 0.5 см⁻¹. Исследованные образцы были изготовлены за год до проведения исследований и в течение всего периода хранились на открытом воздухе при нормальных условиях. Нами периодически регистрировались ФЛ и ИК спектры с целью изучения их временной деградации.

2. Исследование фотолюминесценции пористого кремния

На рис. 1 показаны спектры ФЛ образцов 1–5, полученные при комнатной температуре. Положение пика и интенсивность ФЛ для образцов 4 и 5 в течение всего времени (12 месяцев) не изменились. Максимум ФЛ располагался при энергиях 1.85–1.9 эВ. Форму спектральных кривых в случае образцов 2–4 можно воспроизвести с помощью процедуры сложения четырех гауссианов. На рис. 2 показано изменение положения максимумов этих гауссианов с увеличением содержания HCl в электролите. Форма пика ФЛ образца 5 близка к классической — гауссовой. Заслуживает внимания тот факт, что вклад в суммарный спектр ФЛ от пика, обозначенного как "I" (длинноволновый пик), резко убывает от образца 2 к образцу 5, примерно в 50 раз, в то время как интенсивность пиков 3 и 4 увеличивается более чем в 2 раза при увеличении содержания HCl.

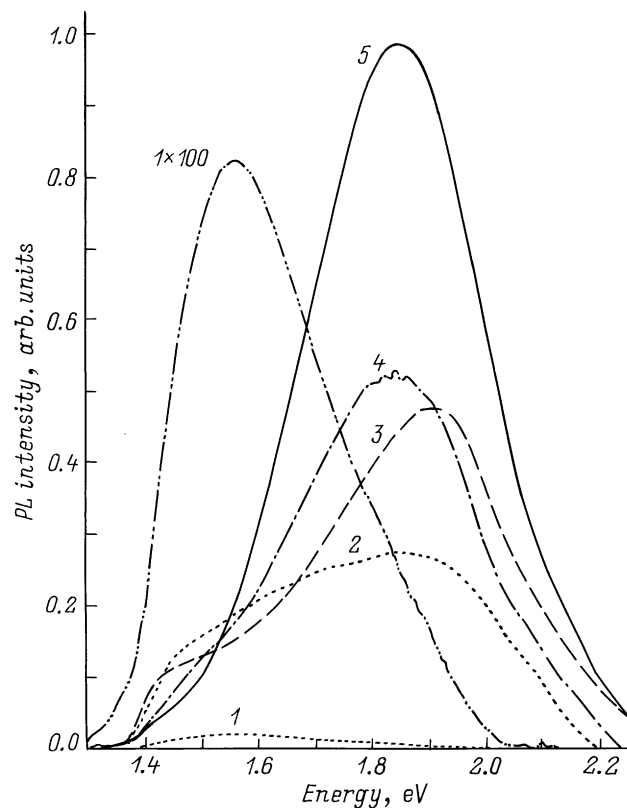


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов ПК, полученные при $T = 295$ К. Спектр ФЛ образца 1 увеличен в 100 раз, образцов 2 и 3 — в 10 раз. Спектры регистрировались на длине волны лазера 488 нм. Мощность излучения лазера составляла 50 мВт.

В спектрах низкотемпературной (1.4 К) ФЛ образцов 2–5 четко прослеживалась тонкая структура, представляющая собой набор небольших по интенсивности пиков, отстоящих друг от друга на (20–21) мэВ. По расстоянию между этими пиками можно оценить диаметр НК [20], а также их примерную форму: либо массив квантовых проволок, либо квантовых точек. Опираясь на расчеты, приведенные в работах [21,22], был сделан вывод, что форма НК в образцах 4 и 5 близка к цилиндрической. Губчатая структура образца 1 состояла из набора квантовых точек со средним диаметром около 3.0 нм. Структура слоя ПК в образцах 2 и 3 отличалась сильной неоднородностью как по размерам НК, так и по их форме. Это, скорее всего, и явилось причиной появления нескольких пиков в их спектрах ФЛ. Анализ спектров низкотемпературной ФЛ подобных образцов проведен в работе [23].

3. Деградация образцов ПК под действием лазерного излучения

Проведенные исследования деградации сигнала ФЛ в зависимости от интенсивности падающего на образец лазерного излучения позволили получить следующие

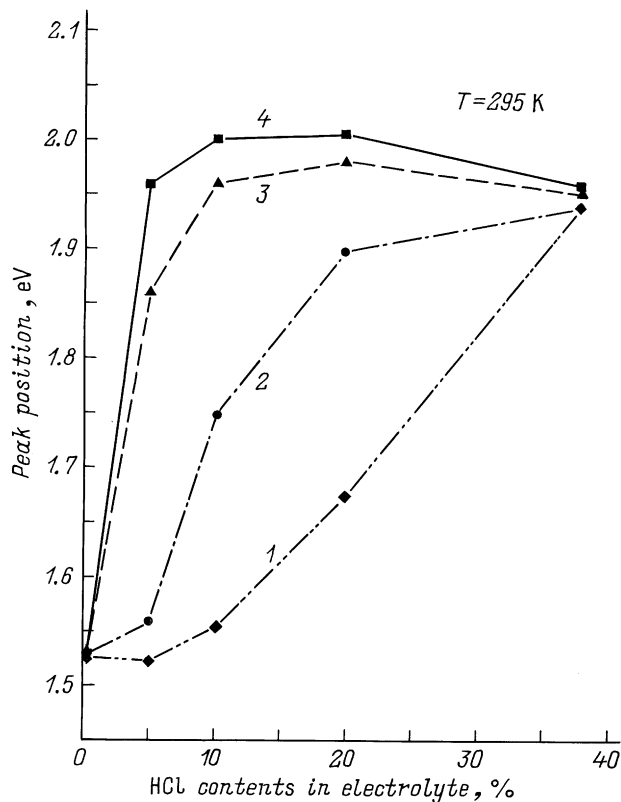


Рис. 2. Зависимость положения максимумов гауссианов (1–4), с помощью которых аппроксимировалась форма спектров ФЛ исследуемых образцов, от содержания HCl в электролите.

шие результаты. Интенсивность сигнала и форма пика ФЛ образца 5 не изменялись в процессе непрерывного лазерного облучения в течение, по крайней мере, 1 часа, при мощности накачки (0.5–100) мВт. В случае образца 4 интенсивность пика ФЛ уменьшалась со временем по экспоненциальному закону, причем скорость изменения интенсивности сигнала ФЛ увеличивалась с увеличением мощности лазерного излучения. Зависимость интенсивности сигнала ФЛ образца 4 от мощности падающего лазерного излучения, полученная при комнатной и гелиевой температурах, показана на рис. 3. Она представляет собой практически линейную функцию. Для образцов 2 и 3 получились подобные результаты. Дegradацию сигнала ФЛ образца 4 в течение 60 мин после начала эксперимента можно видеть на рис. 4.

После того как каждый образец в течение 1 ч подвергся воздействию лазерного излучения, он еще 1 ч выдерживался в темноте. Затем в той же точке образца был вновь получен спектр ФЛ. Оказалось, что интенсивность сигнала ФЛ образца 4 восстанавливалась до первоначального своего значения. Для образца 3 ситуация складывалась несколько сложнее: он быстрее деградировал под действием лазерного облучения, и нам не удалось добиться полного восстановления его ФЛ свойств. Что касается образцов 1 и 2, то в этом случае

процесс деградации носил необратимый характер. Как отмечалось выше, спектр ФЛ имел сложную форму. Процесс деградации ФЛ в зеленой и красной областях спектра протекал по-разному. Самые существенные изменения формы пика ФЛ имели место со стороны больших энергий. Длинноволновая же часть пика ФЛ подобных изменений практически не претерпевала. Для образца 1 процесс деградации протекал значительно быстрее (около 1 мин).

На наш взгляд, естественно было связать изменение сигнала ФЛ со временем под действием лазерного излучения с термическими процессами, протекающими в облученной части образца. Если слой ПК представляет собой достаточно упорядоченную структуру, ориентированную в каком-то одном направлении, то теплопроводность подобного слоя будет выше, чем в слое с хаотической структурой, в которой НК окружены областями, состоящими из окисла кремния. То, что деградация сигнала ФЛ связана с термическими процессами в слое ПК, подтверждается тем фактом, что в спектрах низкотемпературной ФЛ образцов 1–5 никаких изменений обнаружено не было. Несмотря на то, что мощность лазерного излучения и время воздействия на образец составляли, соответственно, 100 мВт и 60 мин.

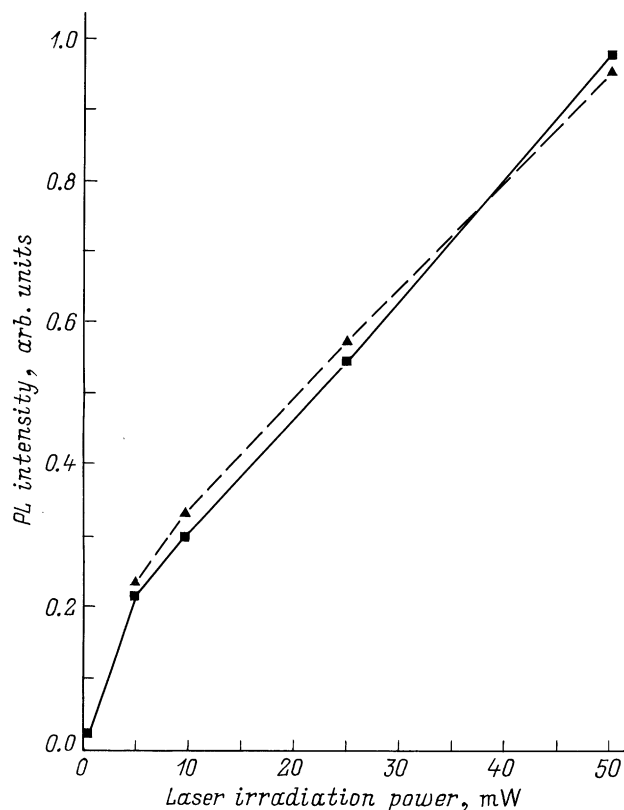


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ФЛ образца 4 от мощности падающего на образец лазерного излучения. Длина волны Ar-лазера составляла 488 нм. Сплошная кривая соответствует данным, полученным при температуре 295 К, штриховая кривая — при 1.4 К.

4. FTIR спектроскопия образцов пористого кремния

На рис. 5 показаны спектры поглощения образцов с первого по пятый в диапазоне волновых чисел от 2000 до 2400 см^{-1} . Из рисунка видно, что в случае образца 1 имеет место сильное поглощение на связях типа SiH (2090 см^{-1}), SiH₂ (2114 см^{-1}) и SiH₃ (2140 см^{-1}) [24], в то время как в спектре образца 5 основное поглощение обусловлено колебаниями атомов на связях типа SiH(O₃) (2254 см^{-1}) и SiH(SiO₂) (2196 см^{-1}) [25]. Для образцов 2–5 поглощение на связях SiH(O₃) возрастает при увеличении содержания HCl в электролите. Данные ИК спектроскопии хорошо коррелируют с результатами ФЛ измерений. В то же время следует отметить тот факт, что данная зависимость имеет немонотонный характер. Прослеживается резкое увеличение интенсивности поглощения в образце 4 по сравнению с образцом 3. Помимо этого, в оптических спектрах образцов 2 и 3 практически отсутствует полоса поглощения на связях SiH(SiO₂). Это может быть связано с тем обстоятельством, что на поверхности НК в образцах 4 и 5 присутствует тонкий слой стехиометрического SiO₂.

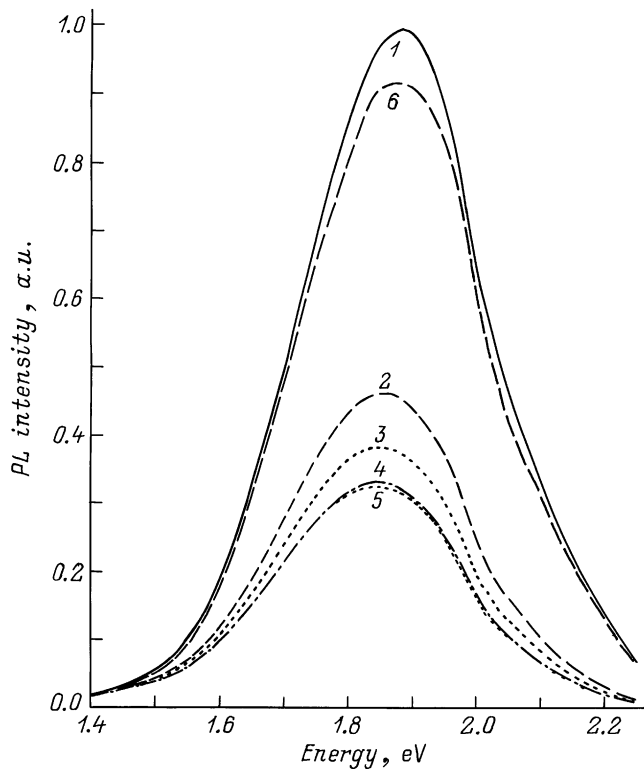


Рис. 4. Изменение во времени сигнала ФЛ образца 4 под действием непрерывного лазерного излучения мощностью 10 мВт на длине волны 488 нм. Спектры ФЛ регистрировались после выдержки, мин: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 25, 4 — 45, 5 — 60. Кривая 6 соответствует спектру ФЛ, полученному после часового воздействия на образец лазерного излучения и последующей выдержки образца в темноте 30 мин.

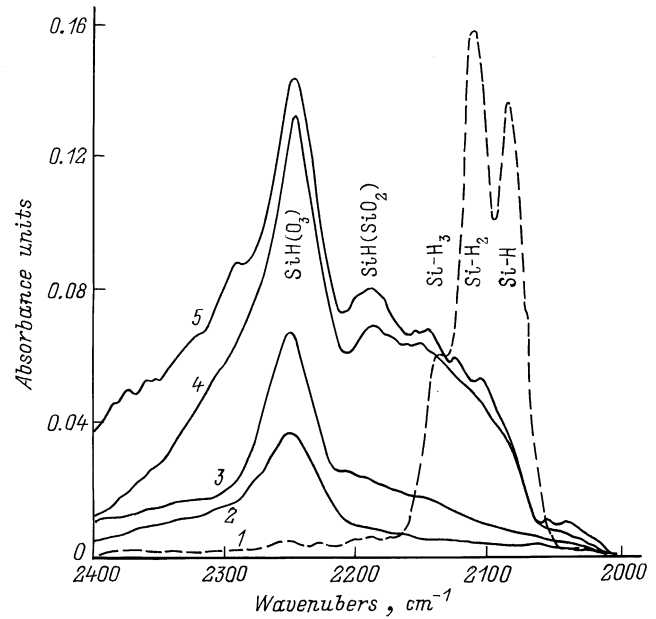


Рис. 5. ИК спектры образцов 1–5, полученные при $T = 295$ К.

На рис. 6 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения образцов 1–5 в области волновых чисел (400–1300) см^{-1} . Штриховой линией показан спектр образца 1. Он заметно отличается от спектров других образцов. Интенсивные полосы поглощения в области волновых чисел (600–670) см^{-1} соответствуют колебаниям типа Si–Si stretching (615 см^{-1}), Si–H₂ deformation (628 см^{-1}), Si–H deformation (654 см^{-1}) и Si–H₂ wagging (668 см^{-1}) [26]. Пик, расположенный на частоте 906 см^{-1} , отвечает колебаниям на связях Si–H₂ (scissor) [26]. В спектрах образцов 2–5 подобные моды практически отсутствуют. Вместо них можно видеть интенсивную полосу поглощения в диапазоне волновых чисел (1000–1210) см^{-1} . Она имеет сложную форму, описать которую удастся с помощью сложения четырех гауссианов, максимумы которых располагаются на следующих частотах, см^{-1} : 1067, 1119, 1164 и 1201. Результат проведения подобной подгонки спектра поглощения образца 4 показан на рис. 7. Второй и третий из указанных выше пиков соответствуют асимметричным колебательным модам Si–O–Si (stretching) [27]. Опираясь на теоретические расчеты и экспериментальные исследования, проведенные авторами работы [28], можно объяснить присутствие первого пика проявлением резонанса на оптическом поперечном (TO-), а четвертого пика — на оптическом продольном (LO-) фонах в окисле кремния. Обычно оптические фононы в SiO₂ неактивны. Тем не менее в тонких слоях SiO₂ правила отбора позволяют LO- и TO- быть активными в спектрах рамановского рассеяния и в оптических ИК спектрах [29,30]. Присутствие в спектрах данных мод можно рассматривать как доказательство присутствия на поверхности НК тонкого слоя стехиометрического SiO₂.

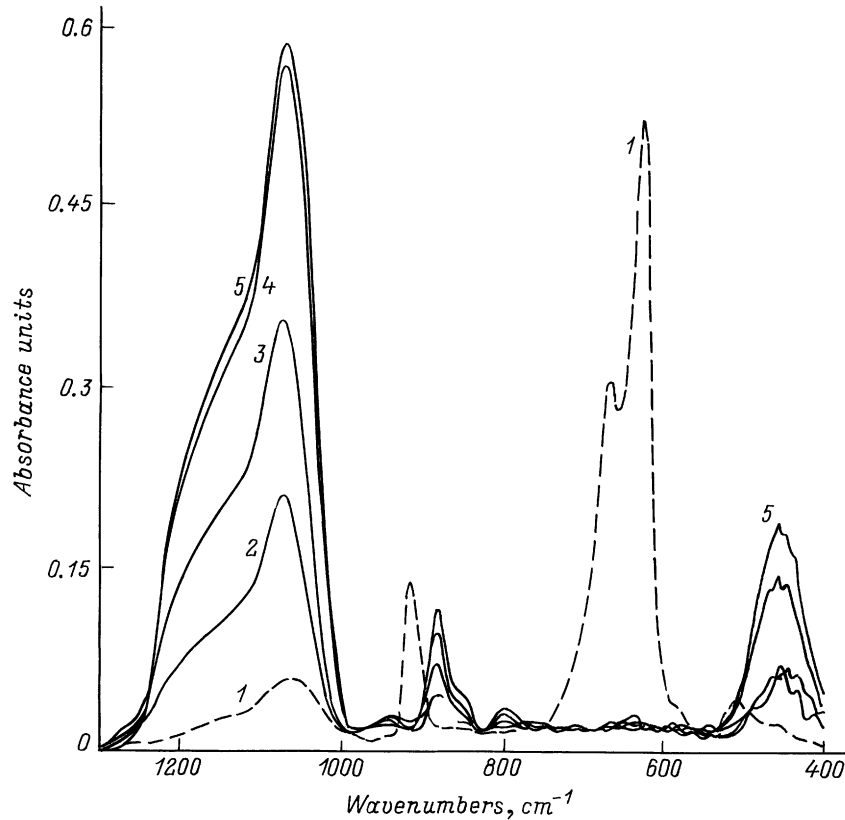


Рис. 6. ИК спектры поглощения образцов 1–5. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

В работе [31] высказано предположение, что на первом этапе формирования SiO_2 идет образование связей типа Si-OH на поверхности НК и лишь затем образуется окисел кремния. Следует отметить, что в образцах 2–5 присутствуют пик поглощения и плечо на пике поглощения, расположенные на частотах 803 и 850 cm^{-1} соответственно. Это вклад от колебаний типа O-Si-O (sym. stretching) в тонком слое SiO_2 . Обращает на себя внимание интенсивная полоса поглощения в спектре образца 1 на частоте 950 cm^{-1} , которая отсутствует в спектрах других образцов. Известно [32], что в процессе окисления кристаллического кремния образуется тонкий промежуточный слой SiO_x . Пик, расположенный на указанной частоте, может быть отнесен к мостиковым колебаниям типа Si-O-Si (stretching) в таком тонком слое нестехиометрического SiO_x [32]. Оставшиеся до сих пор без внимания два пика в спектрах образцов 2–5 на частотах 460 и 870 cm^{-1} , интенсивность которых растет с увеличением содержания в электролите HCl , можно соотнести с поглощением на связях типа Si-O-Si (bending) и $\text{O}_2\text{-Si-H(OH)}$ (stretching) [32].

В предыдущем разделе указывалось, что менее всего под действием лазерного облучения деградируют образцы 4 и 5. На основании ИК данных можно сделать вывод, что на поверхности НК связи типа $\text{SiH(O}_3\text{)}$, $\text{SiH(SiO}_2\text{)}$ и $\text{SiH(O}_2\text{)}$ являются более устойчивыми к

лазерному воздействию, в то время как $\text{SiH}_2(\text{SiO})$ и $\text{SiH(Si}_2\text{O)}$ — нет. Этот вывод согласуется с результатами, полученными в работе [33] с той лишь разницей, что указанные комплексы на поверхности НК получались ими после длительной процедуры термического окисления при температуре $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

5. Обсуждение результатов

Полученные слои ПК имеют неоднородную структуру. Она состоит из поверхностного слоя, представляющего собой массив нанокристаллитов со средним диаметром ($1.9\text{--}2.1$) нм и интерфейсного слоя либо дендритной, либо губчатой консистенции. Соотношение между толщинами этих слоев изменяется в пользу первого при увеличении содержания HCl в электролите. Этим можно объяснить и уменьшение интенсивности сигнала ФЛ при продолжительном лазерном воздействии. Поверхностный и внутренний подслой ПК имеют различную теплопроводность. Это в свою очередь может приводить к значительному локальному разогреву образца, что далее стимулирует процесс фотоокисления связей Si-Si . Помимо этого, повышение температуры значительно повышает скорость процесса поверхностной безызлучательной рекомбинации. На подобную возможность указывают в своих работах многие авторы [34,35]. В случае же, если

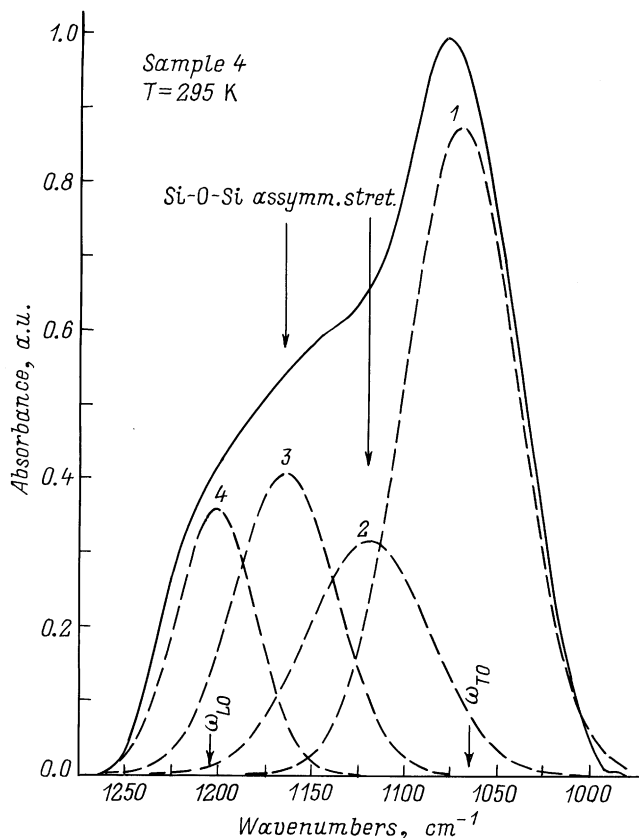


Рис. 7. Спектр поглощения образца 4.

имеет место эффективный теплоотвод от части образца ПК, разогреваемого лазерным лучом, то можно надеяться на проявление стабильных свойств пористого кремния под действием лазерного излучения. Как отмечалось выше, образцы, изготовленные при максимальном содержании HCl (4 и 5), имели структуру ПК, состоящую, по нашим данным, из протяженных нанокристаллитов, ориентированных в определенном направлении. Поверхность НК в этих образцах, как показали результаты ИК спектроскопии, покрыта тонким слоем стехиометрического SiO₂. Добавление в обычный фтористо-водородный электролит соляной кислоты может существенным образом изменить состояние поверхности кремния, а также кинетику химической реакции [36]. Образование тонкого SiO₂ слоя ведет к эффективной пассивации и существенному уменьшению количества оборванных связей, т. е. центров безызлучательной рекомбинации, на поверхности НК. С нашей точки зрения, подобным образом можно объяснить изменение сигнала ФЛ под действием лазерного излучения. Дополнительно к этому можно отметить, что нанокристаллиты Si, разделенные диэлектриком, проявляют более интенсивную ФЛ [37].

Введение в раствор электролита HCl различной концентрации замедляет процесс электрохимического травления кремния. Необходимо создать условия, в которых,

с одной стороны, имело бы место эффективное травление кремния в определенном направлении и не было бы препятствий для образования связей типа Si-O и Si-H на вновь образующейся поверхности НК. В случае, если в пограничной области образца, непосредственно примыкающей к границе травления, пористость вновь образующегося пористого слоя недостаточна, то это может препятствовать созданию поверхностного слоя стехиометрического SiO₂, так как в данной области образца в данный момент травления просто может не хватать необходимого количества атомов кислорода. В итоге на поверхности НК образуется окисный слой типа SiO_x, подверженный либо дальнейшему окислению, либо другим структурным перестройкам, что может быть причиной деградации сигнала ФЛ. Помимо этого, в нем могут образовываться центры безызлучательной рекомбинации в виде так называемых "болтающихся" связей кремния. С другой стороны, интенсивно образующийся окисел кремния в области травления образца может влиять на формирование геометрических форм НК, а именно, может реализовываться губчатая или относительно упорядоченная структура, в зависимости от того, в каком именно кристаллографическом направлении в данный момент образовалась связь типа Si-O. Вектор скорости травления направлен в сторону максимальной плотности носителей заряда. В свое время мы указывали на тот факт [12,14], что кинетика образования слоя ПК неодинакова по различным кристаллографическим направлениям.

Возможно, нам удалось найти удачную комбинацию технологических параметров для получения слоев ПК, проявляющих как интенсивную ФЛ (на 2 порядка выше по сравнению с традиционной методикой получения ПК), так и стабильные оптические свойства. Весьма вероятно тем не менее, что это удачный, но далеко не оптимальный набор параметров. В заключение отметим, что представляется важным проведение исследований свойств образцов ПК, полученных по предложенной методике, но на других пластинах кристаллического кремния, с другой ориентацией, с другой электропроводностью.

Данная работа выполнена в рамках проекта РФФИ (02-96-18853).

Авторы выражают благодарность С.А. Гаврилову за предоставленные образцы и В.А. Караванскому за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] S. Sawada, N. Hamada, N. Ookubo. Phys. Rev. B, **49**, 5236 (1994).
- [3] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [4] J.L. Gole, F.P. Dudel, D. Grantier, D.A. Dixon. Phys. Rev. B, **56**, 2137 (1997).
- [5] Qi. Zhang, S.C. Bayliss. J. Appl. Phys., **79**, 1351 (1996).

- [6] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **48**, 8172 (1993).
- [7] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, F. Muller, V. Gavrilenko, F. Möller. In: *Proc. 21st Int. Conf. on the Phys. of Semicond.* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [8] S. Banerjee. *Phys. Rev. B*, **51**, 11 180 (1995).
- [9] К.Н. Ельцов, В.А. Караванский, В.В. Мартынов. *Письма ЖЭТФ*, **63**, 106 (1996).
- [10] R. Guerrero-Lemus, J.D. Moreno, J.M. Martinez-Duart, M.L. Marcos, J. Gonzales-Velasco, P. Gomez. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3224 (1996).
- [11] K.H. Li, C. Tsai, J. Sarathy, J.C. Campbell. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3192 (1993).
- [12] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, В.А. Караванский, А.Н. Образцов. *ФТП*, **28**, 1424 (1994).
- [13] Т.Я. Gorbach, G.Yu. Rudko, P.S. Smertenko, S.V. Svechnikov, M.Ya. Valakh, V.P. Bondarenko, A.M. Dorofeev. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 601 (1996).
- [14] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, Л.И. Белогорохова. *ФТП*, **30**, 1177 (1996).
- [15] Y.M. Weng, Z.N. Fan, X.F. Zong. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 168 (1993).
- [16] D.W. Zheng, Y.P. Huang, Z.J. He, A.Z. Li, T.A. Tang, R. Kwor, Q. Cui, X.J. Zhang. *J. Appl. Phys.*, **81**, 492 (1997).
- [17] M.A. Butturi, M.C. Carotta, G. Martinelli, L. Passari, G.M. Youssef, A. Chiorino, G. Ghiotti. *Sol. St. Commun.*, **101**, 11 (1997).
- [18] N. Rigakis, J. Hilliard, L. Abu Hassan, J.M. Hetrick, D. Andsager, M.H. Nayfeh. *J. Appl. Phys.*, **81**, 440 (1997).
- [19] H. Koyama, N. Shima, N. Koshida. *Phys. Rev. B*, **53**, R13291 (1996).
- [20] Н.С. Аверкиев, В.М. Аснин, И.И. Марков, А.Ю. Силов, В.И. Степанов, А.Б. Чурилов, Н.Е. Мокроусов. *Письма ЖЭТФ*, **55**, 631 (1992).
- [21] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **48**, 11 024 (1993).
- [22] T. Takagahara, K. Takeda. *Phys. Rev. B*, **46**, 15 578 (1992).
- [23] A.I. Belogorokhov, R. Enderlein, A. Tabata, J.R. Leite, V.A. Karavanskii, L.I. Belogorokhova. *Phys. Rev. B*, **56**, 10 276 (1997).
- [24] A. Venkateswara Rao, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 153 (1991).
- [25] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson. *Phys. Rev. B*, **40**, 1795 (1989).
- [26] A.C. Dillon, M.B. Robinson, S.M. George. *Surf. Sci. Lett.*, **295**, L998 (1993).
- [27] W. Kaiser, P.H. Keck, C.F. Lange. *Phys. Rev.*, **101**, 1264 (1956).
- [28] J.E. Olsen, F. Shimura. *J. Appl. Phys.*, **66**, 1353 (1989).
- [29] S.M. Hu. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5945 (1980).
- [30] C.T. Kirk. *Phys. Rev. B*, **38**, 1255 (1988).
- [31] D. Graf, M. Grundner, R. Schilz. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 808 (1989).
- [32] G. Lukovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubatyi. *Phys. Rev. B*, **28**, 3225 (1983).
- [33] H. Chen, X. Hou, G. Li, F. Zhang, M. Yu, X. Wang. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3282 (1996).
- [34] E. Ribeiro, F. Cerdeira, O. Teschke. *Sol. St. Commun.*, **101**, 327 (1997).
- [35] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, С.А. Петрова, В.Ю. Тимошенко, А.Э. Юнович. *ФТП*, **31**, 745 (1997).
- [36] S.A. Gavrilov, I.N. Sorokin, V.A. Karavanskii, M.O. Bashkin, A.Yu. Trifonov. *Mater. 10 Int. Conf. on Thin Films* (Spain, Salamanca, 1996) p. 85.
- [37] H. Chen, X. Hou, G. Li, F. Zhang, M. Yu, X. Wang. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3282 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Optical properties of porous silicon layers prepared using HF : HCl : C₂H₅OH electrolyte

A.I. Belogorokhov, L.I. Belogorokhova*

Institute of Rare Metals,
109017 Mocsow, Russia
*Mocsow State University,
119899 Mocsow, Russia

Abstract The goal of this work is to prepare porous silicon (PS) samples showing strong photoluminescence (PL) intensity and high crystalline stability. Since the PS microstructure, the PL properties and the surface chemical composition are correlated, one may expect this goal to be reached by drastic changing the chemical composition of the internal PS surface. To check this idea, we had grown PS samples from (100) oriented boron-doped *p*-type CZ silicon substrate using HCl as an additional component of the electrolyte content. All samples revealed intensive PL peak in the region of 1.85–1.9 eV. Comparing the PL spectra of our samples against those obtained from PS samples formed on the same wafer by a standard procedure, a more than two orders of magnitude increase of the PL intensity was observed. PL spectra of our samples were examined as a function of laser irradiation time and laser intensities. For the samples prepared in the electrolyte with the highest HCl contents, the frequency and intensity of the PL peak are independent of the irradiation time and intensity. The analysis of infrared (FTIR) spectra has been performed. The difference between the films appears to be the place due to different oxygen coating of the silicon nanocrystallites.

E-mail: abelog@glas.apc.org

Fax: (095) 4387664