

## Изменение свойств системы $\langle$ пористый Si $\rangle$ / Si при постепенном травлении слоя пористого Si

© Е.Ф. Венгер<sup>¶</sup>, Т.Я. Горбач, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 26 июня 2001 г. Принята к печати 29 августа 2001 г.)

Исследования в растровом электронном микроскопе показали, что травление слоя пористого кремния в растворе HF происходит неравномерно. При постепенном травлении пористого кремния величина фотолюминесценции пористого кремния существенно уменьшается, а ее максимум сдвигается сначала в коротковолновую, а затем в длинноволновую область. Измерения фотоэдс на импульсах красного света показали, что граничный потенциал  $\phi_s$  подложки  $p$ -Si положителен и значения  $\phi_s$  возрастают при травлении слоя пористого кремния, а также при понижении температуры от 300 до 200 К. При  $T < 230$  К наблюдается фотопамять  $\phi_s$ , связанная с захватом неравновесных электронов на граничные ловушки  $p$ -Si. Концентрации мелких ловушек и граничных электронных состояний  $p$ -Si при травлении пористого кремния возрастают. При  $T < 180$  К система граничных состояний перестраивается. Измерения фотоэдс на импульсах белого света обнаружили захват электронов на ловушки оксида состаренного пористого кремния.

### Введение

Обнаружение излучения пористого кремния (ПК) в видимой области спектра [1] стимулировало проведение обширных исследований по технологии его получения, а также по изучению его структурных, оптических, электрических и фотоэлектрических свойств различными методами [2,3]. В настоящее время большинство исследователей полагают, что видимое излучение ПК обусловлено находящимися в нем нанокристаллами кремния, в которых за счет квантово-размерного эффекта увеличиваются ширина запрещенной зоны и вероятность излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар [2].

Малые размеры нанокристаллов ПК и большая общая площадь их поверхности обуславливают большую чувствительность свойств ПК к внешней среде. В частности, спектральная зависимость фотолюминесценции пористого Si и ее интенсивность изменяются при смене внешней среды и в процессе старения ПК на воздухе [4–9]. При старении ПК, полученного в растворах HF, водородное покрытие ( $\text{Si-H}_x$ ) нанокристаллов кремния сменяется оксидным покрытием ( $\text{Si-O}_y$ ), в котором содержатся также OH-группы, углеродные соединения и следы фтора, хлора и азота [4,7,10].

В данной работе исследована состаренная система ПК/ $p$ -Si и изменение ее свойств при постепенном травлении слоя ПК в растворе HF. Измеряли спектральные зависимости ФЛ пористого Si, а также температурные зависимости фотоэдс системы ПК/ $p$ -Si. Морфология поверхности ПК при его травлении контролировалась на растровом электронном микроскопе.

На системе ПК/ $p$ -Si, состаренной и обработанной в течение 20 с в растворе HF, исследовались также спектры пропускания инфракрасного излучения. Отметим, что травление состаренной системы ПК/ $p$ -Si в HF интересно не только с точки зрения получения новых сведений

о ней, но и применяется также для уменьшения размеров нанокристаллов ПК [2,8] и для получения оптимальных вольт-амперных характеристик системы металл–ПК– $p$ -Si с целью повышения эффективности ее электролюминесценции [11].

### Методика эксперимента

Структуры ПК/ $p$ -Si были получены при анодном травлении образцов  $p$ -Si ( $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) с ориентацией поверхности (100) в растворе HF (48%):  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:1$  при плотности тока  $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ . Толщина пористого слоя была около 5 мкм. Вначале исследовали состаренные на воздухе более 3 лет структуры ПК/ $p$ -Si. Затем исследования проводились после последовательных травлений слоя ПК в растворе HF:  $\text{H}_2\text{O} = 1:1$  в течение 5, 10, 15, 30 и 180 с, т.е. суммарные времена травления ПК, после которых проводились измерения, были 5, 20, 30, 60 и 240 с. После каждого травления образцы промывали дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при  $50^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, а затем последовательно проводили измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ), измерение температурных зависимостей фотоэдс и просмотр поверхности ПК на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Все измерения после каждого травления ПК проводили в течение суток, после чего проводилось следующее травление.

Спектры ФЛ измеряли на стандартном оптическом оборудовании при их возбуждении светом аргонового лазера (514.5 нм) с мощностью потока  $25 \text{ мВт}/\text{см}^2$ . Для измерения фотоэдс, возникающей в структуре ПК/ $p$ -Si, монтировался конденсатор, состоящий из полупрозрачного проводящего слоя  $\text{SnO}_2(\text{Sb})$  на слюде и структуры ПК/ $p$ -Si. Сигнал фотоэдс регистрировался на запоминающем осциллографе при освещении конденсатора импульсом света лампы-вспышки ИСШ-100 длительно-

<sup>¶</sup> E-mail: mickle@semicond.kiev.ua

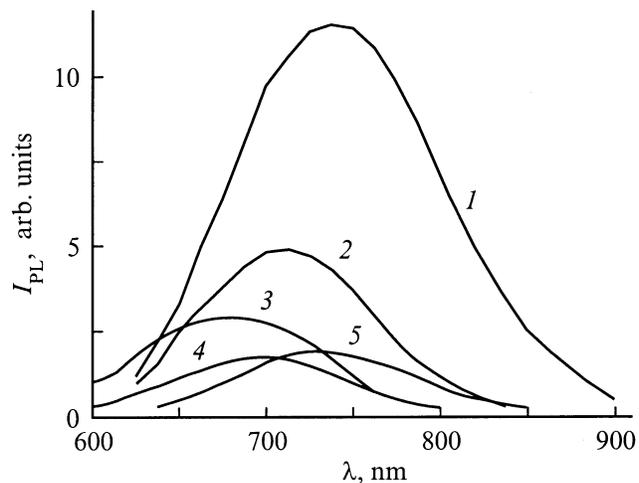
стью 10 мкс и интенсивностью  $10^{21}$  фот/см<sup>2</sup> с. Для получения величины фотоэдс структуры  $V_{ph}$  измеряемый на осциллографе сигнал умножался на калибровочный коэффициент схемы измерения, который определялся с помощью калибровочного электрического импульса. Измерения  $V_{ph}$  проводили в криостате в вакууме  $10^{-4}$  Па при понижении температуры  $T$  от 300 до 100 К. Зависимости  $V_{ph}(T)$  снимались при освещении структуры ПК/ $p$ -Si импульсами как белого, так и красного света. В последнем случае использовался светофильтр КС-19, пропускающий свет с длинами волн 700–2700 нм, что исключает поглощение света в слое ПК [12,13].

При  $T < 230$  К величины фотоэдс  $V_{ph}$ , получаемые с помощью первого импульса как белого, так и красного света, отличались от значений  $V_{ph}$ , получаемых на втором или любом следующем импульсе, которые следовали с частотой 1 Гц. Это связано с захватом во время действия первого импульса света неравновесных носителей заряда на граничные ловушки в структуре ПК/ $p$ -Si, которые заполнялись носителями уже при первом импульсе [14]. Так как время сохранения захваченного заряда в ловушках при низких температурах значительно возрастает (и составляет часы), для корректного измерения значений  $V_{ph}$  структура ПК/ $p$ -Si после каждого измерения отогревалась до температуры, при которой ловушки освобождались от захваченных носителей заряда, и затем вновь охлаждалась в темноте до температуры нового измерения первого и второго значений  $V_{ph}$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полоса видимой ФЛ ПК представляет собой суперпозицию излучений, возникающих в результате рекомбинации образующих экситоны электронно-дырочных пар [8]. Эти пары возбуждаются в нанокристаллах различных размеров, поэтому полоса ФЛ широкая и ее максимум может находиться при различных длинах волн видимого спектра в зависимости от технологии изготовления ПК и внешней среды [2–4].

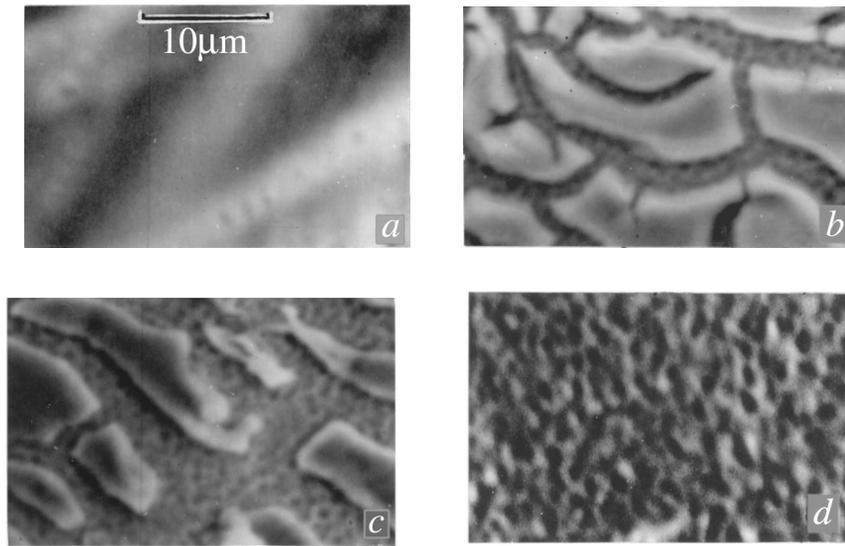
На рис. 1 представлены полученные нами спектры ФЛ исходной состаренной структуры ПК/ $p$ -Si (кривая 1), а также после травливания ПК в течение 5, 20, 30, 60 с (соответственно кривые 2, 3, 4, 5). При травливании в течение 240 с ФЛ исчезала. Видно, что при постепенном травливании ПК интенсивность ФЛ существенно уменьшается, а максимум полосы ФЛ вначале смещается в коротковолновую область спектра, а затем в длинноволновую. Положение максимума полосы ФЛ для кривых 1–5 соответствует энергии квантов 1.68, 1.75, 1.83, 1.80, 1.72 эВ, при этом ширина полосы ФЛ на половине ее максимальной величины практически не изменялась, оставаясь равной  $0.31 \pm 0.01$  эВ.



**Рис. 1.** Спектральное распределение интенсивности  $I_{PL}$  фотолюминесценции структуры ПК/ $p$ -Si: 1 — исходная состаренная структура; 2–5 — та же структура после травливания слоя ПК соответственно в течение 5, 20, 30, 60 с. Значения  $I_{PL}$  для кривых 2–5 увеличены соответственно в 5, 50, 50, 100 раз.

Уменьшение интенсивности ФЛ при обработках в  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  обусловлено постепенным травливанием люминесцирующих нанокристаллов ПК, а сдвиг максимума полосы ФЛ в коротковолновую область спектра при травлении в течение 5 и 20 с обусловлен сменой оксидного покрытия нанокристаллов водородным покрытием  $\text{Si}-\text{H}_x$  [4,8]. Такое покрытие в малых нанокристаллах (меньше 3 нм), согласно работе [4], увеличивает энергию излучаемых квантов света из-за ликвидации связей  $\text{Si}-\text{O}$ , которые захватывают электроны экситонов (или при уменьшении нанокристаллов — электроны и дырки экситонов), уменьшая этим энергию излучаемых квантов. Действительно, исследование нами поглощения инфракрасного света показало, что после травления в течение 20 с состаренной структуры ПК/ $p$ -Si появлялось сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний связей  $\text{Si}-\text{H}_x$ , а поглощение в области связей  $\text{Si}-\text{O}$  существенно уменьшалось. Небольшое количество связей  $\text{Si}-\text{O}$  вероятно образуется в течение 10 мин пребывания на воздухе структур после травления перед измерениями [4].

Сдвиг максимума полосы ФЛ после 30 и 60 с травливания ПК наоборот в длинноволновую область можно объяснить уменьшением в слое ПК, при больших временах травления, количества малых (меньше 3 нм) нанокристаллов, излучение из которых обеспечивает вклад в коротковолновую часть полосы ФЛ. Действительно известно, что травливаемая в первую очередь внешняя часть слоя ПК имеет большую пористость, т. е. содержит меньшие нанокристаллы по сравнению с нанокристаллами, которые расположены ближе к границе раздела ПК/ $p$ -Si [7].

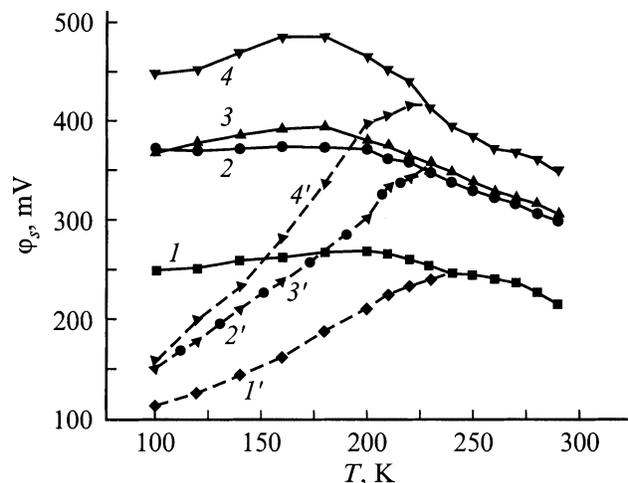


**Рис. 2.** Фотографии поверхности структуры ПК/*p*-Si, полученные в растровом электронном микроскопе: *a* — исходная поверхность; *b, c, d* — после травления соответственно в течение 5, 20 и 240 с.

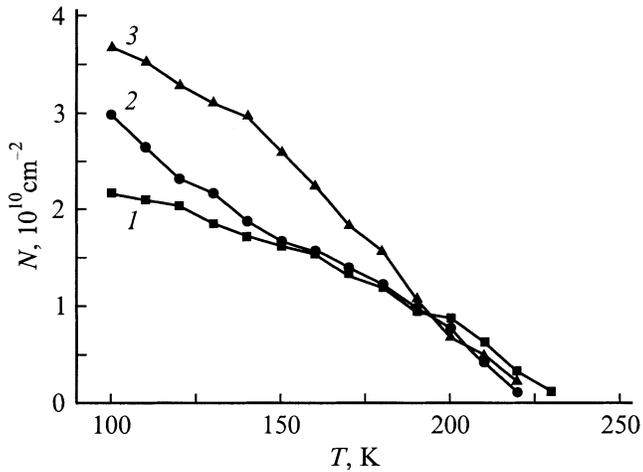
На рис. 2 представлены полученные в РЭМ фотографии исходной поверхности состаренной структуры ПК/*p*-Si (*a*) и поверхностей после стравливания в течение 5 (*b*), 20 (*c*) и 240 с (*d*). Видно, что исходная поверхность неструктурированная, ровная или слегка пятнистая, не проявляет морфологии нанометровой размерности ввиду недостаточной разрешающей способности РЭМ. После травления в течение 5 с появляются каналы шириной 1–2 мкм, разделяющие неструктурированные участки поверхности, ширина и длина которых изменяется в пределах 2–15 мкм (рис. 2, *b*). На снимке, полученном после 20 с травления (рис. 2, *c*), когда максимум полосы ФЛ наиболее сдвинут в коротковолновую область, площади расширившихся каналов и неструктурированных участков почти равны. Здесь уже хорошо просматривается, что каналы состоят из элементов структуры размером меньше микрометра. Наконец, после травления в течение 240 с, когда полностью исчезает ФЛ, нет неструктурированных участков ПК, а наблюдается структурированная поверхность подложки *p*-Si с элементами структуры размером 0.5–2 мкм (рис. 2, *d*).

Таким образом, из рис. 2 видно, что стравливание слоя ПК в растворе HF происходит неоднородно по поверхности. Имеются участки, где оно происходит быстрее, образуя уже через 5 с травления оголенные от ПК каналы. Эти каналы с увеличением времени травления расширяются, что свидетельствует о том, что стравливание слоя ПК может быть как фронтальным (это подтверждает сдвиг максимума полосы ФЛ в длинноволновую область после 30 с травления), так и боковым со стороны каналов. Так как скорость травления кремния в растворах HF ничтожна ( $4 \cdot 10^{-8}$  нм/мин [15]), стравливание слоя ПК происходит за счет растворения оксида кремния, который разделяет нанокристаллы кремния. Поэтому постепенно нанокристаллы, ответственные за ФЛ, уходят

в раствор HF или смываются водой при последующей промывке. Стравливание всего слоя ПК свидетельствует о том, что он состоит из нанокристаллов или участков кремниевых нитей нанометровой толщины, которые изолированы от кремниевой подложки слоем оксида. Некоторое окисление кремниевых наноструктур, конечно, происходит во время измерения свойств системы ПК/*p*-Si в течение суток между этапами стравливания. Однако оно недостаточно, как следует из работы [16], для изоляции наноструктур от подложки *p*-Si. Изолированность наноструктур кремния подтверждают и результаты, полученные при исследовании фотоэдс.



**Рис. 3.** Температурные зависимости граничного потенциала *p*-Si  $\varphi_s$  исходной состаренной структуры ПК/*p*-Si (кривые 1, 1'), а также после ее травления соответственно в течение 5 (кривые 2, 2'), 60 (кривые 3, 3'), 240 с (кривые 4, 4'). Кривые 1–4 получены на первом импульсе красного света, кривые 1'–4' — на втором импульсе.



**Рис. 4.** Температурные зависимости концентрации захватываемых электронов  $N$  на ловушки границы раздела ПК/ $p$ -Si: 1 — исходная структура; 2, 3 — после травления соответственно в течение 5 и 240 с.

На рис. 3 представлены температурные зависимости граничного потенциала  $\phi_s$  подложки  $p$ -Si на исходной состаренной структуре ПК/ $p$ -Si (кривые 1, 1') и после стравливания ее в течение 5 (кривые 2, 2'), 60 (кривые 3, 3') и 240 с (кривые 4, 4'). Кривые 1–4 получены при освещении первым импульсом красного света, кривые 1'–4' — при освещении вторым или любым следующим импульсом. Значения  $\phi_s$  (всегда положительные, что соответствует изгибу энергетических зон вниз) равны с обратным знаком измеренным значениям фотоэдс  $V_{ph}$ , которые были получены при освещении структуры ПК/ $p$ -Si красным светом. Большая интенсивность света, поглощающегося только в  $p$ -Si, позволяет спрямить его энергетические зоны на границе с ПК и определить граничный потенциал  $\phi_s$ . Отметим, что вклад фотоэдс Дембера в значение  $V_{ph}$  несуществен из-за выравнивания коэффициентов диффузии электронов и дырок вследствие взаимного рассеивания носителей при большой их концентрации [17].

Из рис. 3 видно, что по мере стравливания слоя ПК кривые  $\phi_s(T)$  смещаются в область большего истощения приповерхностной области  $p$ -Si дырками, что обусловлено положительным зарядением граничных электронных состояний (ГЭС)  $p$ -Si после обработок в HF [14]. При временах стравливания ПК 20 и 30 с кривые  $\phi_s(T)$  находятся в области кривых 2 и 3, поэтому они не представлены на рис. 3. Рост  $\phi_s$  при понижении температуры для кривых 1–4 связан с заполнением ГЭС дырками при перемещении уровня Ферми в  $p$ -Si к валентной зоне. Уменьшение  $\phi_s$  на кривых 1–4 при  $T \lesssim 180$  К вызвано перестройкой системы ГЭС, причиной которой являются обратимые структурные изменения на границе кремний–(поверхностная пленка (ПК или  $\text{SiH}_x\text{O}_y$ )) при изменении температуры [18]. На участках возрастания  $\phi_s$  с понижением температуры на кривых 1–4, когда система ГЭС

не перестраивается, можно рассчитать плотность ГЭС на зондируемом перемещением уровня Ферми участке запрещенной зоны  $p$ -Si [19]. Оказалось, что плотность ГЭС вблизи середины запрещенной зоны подложки  $p$ -Si для исходной состаренной структуры ПК/ $p$ -Si равна  $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ , после ее травления в течение 5–60 с составляет  $8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ , после травления в течение 240 с — более  $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Таким образом, постепенное стравливание слоя ПК ведет к некоторому возрастанию плотности ГЭС.

Различие между зависимостями 1–4 (рис. 3) и зависимостями 1'–4' наступает при  $T < 230$  К и вызвано захватом неравновесных электронов на граничные ловушки  $p$ -Si, которые насыщаются электронами уже во время освещения первым импульсом света. Это обеспечивает фотопамять  $\phi_s$ , определяемую как разность значений  $\phi_s$  для зависимостей 1–4 и 1'–4' при определенной температуре.

На рис. 4 приведены рассчитанные, как в работе [20], температурные зависимости количества захватываемых на граничные ловушки электронов  $N(T)$  для исходной состаренной структуры ПК/ $p$ -Si (кривая 1), а также структур, травленных в течение 5 (кривая 2) и 240 с (кривая 3). Так как ловушки насыщаются электронами уже при первом импульсе света, зависимости  $N(T)$  представляют собой также температурные зависимости концентраций ловушек. Возрастание величины  $N$  с понижением температуры связано с участием в захвате и сохранении электронов все более мелких (расположенных ближе к зоне проводимости) ловушек. Из рис. 4 видно, что со стравливанием слоя ПК наблюдается некоторое возрастание концентрации мелких ловушек.

Температурные зависимости фотоэдс структуры ПК/ $p$ -Si исследованы также при освещении импульсами белого света. Ранее существенно отличающиеся результаты были получены при применении импульсов белого и красного света при исследовании фотоэдс свежизготовленных и состаренных структур ПК/ $p$ -Si, в которых слой ПК выращивался методом химического, а не электрохимического травления [21]. А именно, при применении белого света, поглощающегося и в слое ПК, в работе [21] обнаружено:

1) возникновение в слое ПК (за счет встроенного в нем электрического поля) фотоэдс, которая была противоположно направлена фотоэдс, образующейся в приповерхностном истощенном слое  $p$ -Si, и сравнима с последней по величине;

2) захват неравновесных дырок на поверхности нанокристаллов ПК во время освещения первым импульсом белого света;

3) захват неравновесных электронов на ловушки оксида ПК, наблюдающийся только на состаренных структурах ПК/ $p$ -Si после освещения цугом импульсов белого света.

В данной работе при освещении структуры ПК/ $p$ -Si белым светом наблюдалось только явление, описанное в п. 3. При облучении исходной состаренной структуры

граничный потенциал кремниевой подложки  $\varphi_s$  постепенно уменьшался с увеличением количества освещающих импульсов (более чем в 2 раза после 300 импульсов). Отметим, что  $\varphi_s$  равнялось с обратным знаком величине фотоэдс  $V_{ph}$ , которая была одинакова при измерениях на белом и красном свете. Уменьшение  $\varphi_s$  связано с зарядкой электронами ловушек оксида ПК (так называемое оптическое заряжение ловушек диэлектрика ЛД<sup>-</sup> [22]). Эта зарядка ЛД<sup>-</sup> существенно уменьшалась при понижении температуры измерения и убыстрялась при 290 К при облучении на воздухе. Время сохранения захваченного электронного заряда в ловушках оксида ПК порядка  $10^4$  с. Удаление значительной части оксида ПК травлением структуры уже в течение 5 с устраняет оптическое заряжение ЛД<sup>-</sup>, и  $\varphi_s$  не изменяется с подачей цуга импульсов белого света. Не было никакого различия между значениями фотоэдс  $V_{ph}$  и их температурными зависимостями, полученными при применении импульсов красного и белого света также после всех последующих травлений слоя ПК.

Отсутствие различий при измерении фотоэдс с помощью импульсов белого и красного света на изготовленной нами анодным травлением структуре ПК/*p*-Si свидетельствует о том, что заметный сигнал фотоэдс в самом слое ПК не возникает. Не возникал он и при некотором варьировании условий изготовления структур ПК/*p*-Si анодным травлением и их старении [23]. В то же время сигнал фотоэдс, как отмечалось выше, формировался в слое ПК в структурах ПК/*p*-Si, полученных методом химического травления, где кроме того наблюдался захват дырок на поверхности наноструктур кремния [21]. Мы полагаем, что различные свойства слоев ПК, полученных двумя методами, связаны с их структурными особенностями.

Как показывают исследования по методу просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением [24], слои ПК, полученные анодным травлением, состоят из изолированных друг от друга нанокристаллов кремния, которые или случайно распределены в слое ПК (их большинство) или входят в состав нитеподобных образований, которые берут начало на бугорках кремниевой подложки, расположенных друг от друга на расстояниях от 0.5 мкм до нескольких мкм (эти бугорки, очевидно, проявляются у нас при травлении слоя ПК (см. рис. 2)). При возбуждении коротковолновой частью импульса белого света в изолированных нанокристаллах фотоэдс электронно-дырочных пар в слое ПК, которая была бы соизмерима с фотоэдс в *p*-Si, возникнуть не может (даже если имеется относительно небольшое встроенное в ПК электрическое поле), так как пространственное разделение электронов и дырок в ПК затруднено. По этой же причине в данной работе не обнаруживается возможно происходящий захват дырок на поверхности нанокристаллов кремния.

Наблюдаемые нами ранее [21] значительная фотоэдс и захват дырок в слое ПК, полученного химическим травлением, очевидно, обусловлены тем, что в таких

структурах ПК имеются достаточно протяженные нитевидные структуры кремния, которые не изолированы от подложки. В таких нитевидных структурах возможно пространственное разделение электронно-дырочных пар, т. е. возникновение фотоэдс и проявление эффекта захвата дырок.

## Заключение

1. Постепенное травление в водном растворе HF слоя ПК состаренной, изготовленной анодным травлением структуры ПК/*p*-Si показало, что при существенном уменьшении интенсивности ФЛ максимум ее полосы сначала сдвигается в коротковолновую область, а затем в длинноволновую. Эти сдвиги соответственно обусловлены заменой оксидного покрытия нанокристаллов кремния в ПК водородным покрытием и травлением более мелких нанокристаллов, находящихся преимущественно в удаленных от подложки *p*-Si верхних слоях ПК.

2. Исследования в РЭМ показали, что травление ПК происходит неравномерно. Кроме травления верхнего слоя, в некоторых местах слой ПК травлится до подложки *p*-Si уже вначале травления, образуя характерные каналы, которые расширяются со временем за счет бокового травления слоя ПК. Полное травление слоя ПК, которое приводит к исчезновению ФЛ, обнажает поверхность подложки с рельефом микрометрового масштаба.

3. Исследование фотоэдс структуры ПК/*p*-Si при освещении ее импульсами красного света показало, что граничный потенциал подложки  $\varphi_s$  положителен (истощение на дырки приповерхностной области *p*-Si) и значения  $\varphi_s$  возрастают при постепенном травлении слоя ПК. Значения  $\varphi_s$  возрастают также с понижением температуры до 200 К за счет зарядки дырками граничных электронных состояний (ГЭС), а затем насыщаются и несколько уменьшаются из-за перестройки системы ГЭС. При  $T < 230$  К наблюдается фотопамять  $\varphi_s$ , связанная с захватом неравновесных электронов на граничные ловушки. Из расчетов следует, что концентрация мелких ловушек и ГЭС вблизи запрещенной зоны *p*-Si при постепенном травлении слоя ПК несколько возрастают.

4. При освещении состаренной структуры ПК/*p*-Si цугом импульсов белого света наблюдается захват электронов на ловушки оксида ПК. Время сохранения захваченного электронного заряда порядка  $10^4$  с. Травление структуры ПК/*p*-Si уже в течение 5 с приводит к исчезновению ловушек оксида, и сигналы фотоэдс при белом и красном свете равны во всем температурном диапазоне 100–300 К. Так как сигналы фотоэдс на импульсах белого и красного света существенно отличались на системах ПК/*p*-Si, полученных методом химического и электрохимического травления, сделан вывод, что структуры ПК при получении их этими методами значительно отличаются.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [3] С.В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач, А.М. Евстигнев, Э.Б. Каганович. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., № 27, 3 (1994).
- [4] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett., **82**, 197 (1999).
- [5] В.Ф. Агемян, А.М. Апрельев, Р. Лойхо, Ю.А. Степанов. ФТТ, **42**, 1393 (2000).
- [6] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Л.Ю. Хоменкова, Б.М. Булах. ФТП, **31**, 908 (1997).
- [7] Л.А. Балагуров, В.Ф. Павлов, Е.А. Петрова, Г.П. Боронина. ФТП, **31**, 957 (1997).
- [8] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ф. Тимошенко. УФН, **168**, 577 (1998).
- [9] В.А. Караванский, А.А. Ломов, Е.В. Ракова, С.А. Гаврилов, Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая, В.А. Бушуев. Поверхность, № 12, 32 (1999).
- [10] П.В. Галий. УФЖ, **45**, 985 (2000).
- [11] Т.Я. Горбач, С.В. Свечников, П.С. Смертенко, П.Г. Тульчинский, А.В. Бондаренко, С.А. Волчек, А.М. Дорофеев, Ж. Мазини, Г. Маелло, С. Ламоника, А. Феррари. ФТП, **31**, 1414 (1997).
- [12] F.P. Romstad. E. Veje. Phys. Rev. B, **55**, 5220 (1997).
- [13] L. Burstein, Y. Shapira, J. Partee, J. Shinar, Y. Lubianiker, I. Valberg. Phys. Rev. B, **55**, R1930 (1997).
- [14] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [15] G. Wilicke, K. Kellermann. Semicond. Sci. Technol., **11**, 415 (1996).
- [16] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, D. Fischer, J.T. Lottler, A. Roseler. Thin Sol. Films, **313/314**, 552 (1998).
- [17] З.С. Грибников, В.И. Мельников. ФТП, **2**, 1352 (1968).
- [18] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай, О.В. Снитко. Поверхность, № 11, 74 (1991).
- [19] Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. УФЖ, **42**, 1333 (1997).
- [20] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., № 21, 60 (1991).
- [21] Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников. ФТП, **33**, 1330 (1999).
- [22] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. *Основы физики поверхности твердого тела* (М., Изд-во МГУ, 1999).
- [23] Б.М. Булах, Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников. УФЖ, **45**, 1083 (2000).
- [24] A. Nakajima, Y. Ohsima, T. Itakura, Y. Goto. Appl. Phys. Lett., **62**, 2631 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## Changes in properties of ⟨porous silicon⟩ / silicon system during gradual etching of porous silicon laeys

E.F. Venger, T.Ya. Gorbach, S.I. Kirillova, V.E. Primachenko, V.A. Chernobai

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** Scanning electron microscopy study has revealed that the porous silicon (PS) layer etching in HF solution goes irregularly. During the PS gradual etching the photoluminescence intensity diminishes essentially and its peak first shifts to a shorter wavelength side and then to the longer one. Under red light pulse excitation, the photovoltage measurements have shown that the boundary potential  $\varphi_s$  of *p*-type Si substrate is positive and the  $\varphi_s$  value increases with longer time etching, the test temperature *T* reducing from 300 to 200 K. For  $T < 230$  K occurs the photomemory  $\varphi_s$ , associated with the capture of nonequilibrium electrons on the boundary traps of *p*-Si. The concentration of the shallow traps and the boundary electron states of *p*-Si increase as the etching time of PS increased. Boundary electron state system reorganized at  $T < 180$  K. Under the white light pulse illumination the photovoltage measurements have revealed the electron capture at oxide traps of an aged PS.