



多孔質シリコンの可視域発光特性

小山 英樹・越田 信義

東京農工大学工学部電子情報工学科 〒184 小金井市中町 2-24-16

(1992年6月2日受付, 1992年7月14日受理)

Characteristics of Visible Luminescence from Porous Silicon

Hideki KOYAMA and Nobuyoshi KOSHIDA

Division of Electronic and Information Engineering, Faculty of Technology,
Tokyo University of Agriculture and Technology,
2-24-16, Naka-machi, Koganei 184

(Received June 2, 1992; Accepted July 14, 1992)

The photoluminescence (PL) properties of porous silicon were investigated. The porous silicon samples were prepared by anodization of nondegenerate single-crystal Si wafers in an ethanoic HF solution followed by light illumination therein and rinse with deionized water. The light-illumination treatment was found to be effective and increased the emission efficiency by more than four orders of magnitude. The PL spectrum has a Gaussian line shape. The luminescence seems to be uniform on the whole surface of a sample, and the results from measurements on samples prepared under identical conditions showed good agreement. The emission shifts to longer wavelengths upon irradiation with moderate power laser beams. Similar red-shift phenomena were observed for samples preserved in the air for several days or soaked in water for several minutes.

1. まえがき

単結晶 Si ウエハをフッ化水素酸 (HF) 溶液中で陽極化成することにより作製される多孔質シリコンは、容易に酸化され、短時間で厚い酸化膜が得られるということから、これまで主として集積回路のアイソレーションへの応用に向けて研究がなされてきた¹⁻⁴⁾。ところが最近になって可視波長域でのフォトルミネッセンス (PL)⁵⁻⁸⁾ならびにエレクトロルミネッセンス (EL)⁹⁻¹¹⁾が相次いで報告されて以来、その光学的・電子的性質に関心が注がれるようになった。間接遷移型のバンド構造を有するために本来は発光効率が極度に低い Si において、III-V 族系多重量子井戸と同程度の強度の PL 発光が観測されたということ¹²⁾、物理学的見地から発光メカニズムの解明に向けてさまざまな測定・評価が試みられている¹³⁻²⁰⁾。一方、材料処理技術が確立している Si において発光デバイスを製作し、さらには現在の集積回路との融合を図るという応用的な見地からも研究が進められて

いる^{21,22)}。

この多孔質シリコンは局所的な電気化学的ないし光電気化学的溶出反応により、Si 基板内に無数の微細孔が形成されたものである。陽極化成の条件を適当に選ぶことにより、微細孔の半径で 2~10 nm、多孔度で 10~80% の範囲で容易に制御することができる²³⁾。多孔度が 70~80% と高くなると残留した Si 部分は数 nm のサイズの孤立した柱状²⁴⁾もしくは微粒子状²⁵⁾の形態をとるようになり、それに伴って発光が観測されるようになることから、微細化とともに Si の量子サイズ効果²⁶⁾が何らかの形でこの可視域発光に関係しているという考えが多く論じられている。しかしながら一方で、陽極化成によって生じた Si の化合物が発光しているという考え方もある²⁷⁾。

発光のメカニズムを解明するためにも、また発光デバイスへの応用研究を進めるためにも、その発光特性を十分調べておくことは重要である。本論文では、発光特性の経時変化や試料ごとのばらつき、励起紫外光強度の影

響、ならびに陽極化成後のリソスの影響について詳細に報告する。

2. 実験方法

2.1 多孔質シリコンの作製

本研究では Si 基板は p 型、(111) 面、比抵抗 10~20 Ωcm で、片面鏡面研磨したものを使用した。ウェハは洗浄後、裏面に Al を約 300 nm の厚さで真空蒸着し、そのまま真空中で 560°C で 1 時間熱処理してオーミックコンタクトをとった。適当な大きさにウェハを裁断し、Al 側にリード線を取り付けたのち、陽極化成する部分（約 1 cm × 1 cm）以外を耐酸性のワックスまたは粘着テープで覆う。このようにして作製された Si 電極と、対極として用いる白金電極により、Fig. 1 に示すような 2 極系のセルを構成し、電流一定の条件のもとで陽極化成を行った。溶液は重量濃度 55% の HF 水溶液とエタノールを 1 : 1 の体積比で混合したものを使用し、電流密度 10 mA/cm² で 5 分間陽極化成した。SEM による断面観察で測定した多孔質層の厚さは約 4 μm である。

この条件で陽極化成した試料は、そのままでは PL の発光効率は極度に低く、数 mW の紫外レーザー光を照射しても肉眼で発光を確認することはできない。発光効率を高める一つの方法として、試料を溶液中にそのまま放置してエッチングすることが報告されているが^⑥、この方法では効果が現れるまで数時間という長い時間を要するため実用的ではない。われわれは陽極化成終了後、試料を溶液に浸したまま光照射処理を行うことにより発光効率を短時間で格段に高めることができることを見いだした。同様な効果は陽極化成中（通電中）に光照射処理をした試料においても見られるが^{⑧, ⑨}、陽極化成と光照射処理とを分離して考えることができるということで、

今回的方法のほうが実験結果を解釈する際には好都合である。光照射は 500 W のタンクステンランプを用いて 15 分間行った。照射光強度は可視部で約 75 mW/cm² である。ただし、この値は溶液による反射ならびに吸収による損失を加味したものではない。光照射処理中、試料電極-白金対極間は電気的に短絡しておいても開放してもどちらでも発光効率の大幅な向上が観測されたが、今回報告するデータは特に断らない限り短絡状態で処理した試料に関するものである。

陽極化成および光照射処理終了後は純水でリソスした。リソス時間は数十秒から数分と試料によってまちまちであるが、あとで述べるように発光スペクトルはリソス時間の影響を受けるので、試料ごとに比較をするときにはリソス時間を統一した。

2.2 PL 発光スペクトルの測定

PL の発光スペクトルの測定は室温で大気中にて行った。励起光源には波長 325 nm の He-Cd レーザー（金門電気、CD 3031 R）を使用し、試料表面に約 60° の入射角で励起光が入射するように試料の位置を調整した。励起レーザービームの直径は約 1 mm で、レンズ等による集光・発散は行っていない。モノクロメータ（ニコン、G-250）のスリット幅は入射側・出射側ともに 0.5 mm で、分解能は $\Delta\lambda \leq 5 \text{ nm}$ である。発光の検出には光電子増倍管（浜松ホトニクス、R 928）を用いた。なお、測定したスペクトルは、標準光源を用いて測定したシステム全体の応答特性により補正を行った。

用いたレーザーの定格出力は 10 mW であるが、あとで述べるように PL の発光特性は励起光照射により変化するので、発光スペクトルは ND フィルタを用いて励起光強度を 10 μW 程度以下にまで減衰させて測定した。なお、励起光強度を下げてもレーザー照射中の発光強度の低下は避けないので、スペクトルの測定の際はあらかじめレーザー光を 5 分～10 分被測定部に照射し、発光がある程度安定するのを待ってから測定した。発光スペクトルの測定は一律に 400 nm から 900 nm までの波長範囲で行ったが、測定終了時の全発光強度（モノクロメータの 0 次光強度）は測定開始時の全発光強度の少なくとも 1/2 以上である。この範囲であれば、今回報告する程度の半値幅を有するスペクトルのデータに関しては、測定中の発光強度の低下によるスペクトルの形状（ピーク波長、半値全幅）への影響は無視できる。

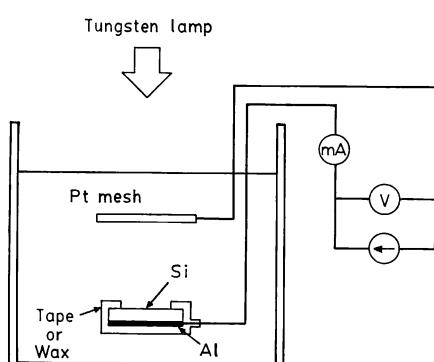


Fig. 1 Schematic illustration of the cell for the anodization.

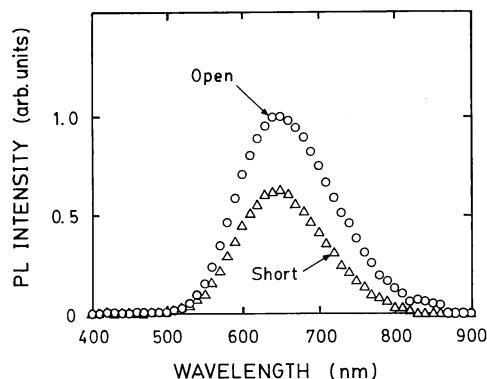


Fig. 2 Typical PL spectra of porous silicon. Here two samples are compared subjected to light-illumination treatment after the anodization under different conditions, open- and closed-circuit conditions.

3. 結果と検討

3.1 発光スペクトル

Fig. 2 に作製した多孔質シリコンの PL 発光スペクトルを示す。図では陽極化成後の光照射処理の際、試料電極と白金電極との間を電気的に開放しておいた場合と短絡しておいた場合の両方についてデータを示してある。どちらの場合もピーク波長 640 nm, 半値全幅 140 nm でオレンジ色の非常に明るい発光を示した。発光強度は光照射処理をしなかった試料に比べて 4 衍以上高くなってしまっており、陽極化成後の光照射処理が発光強度の增加に有効な手段であることが明らかである。また、図に示されているように一般に電極間を開放して光照射した試料の方が強度の高い発光を示した。

Fig. 2 のように横軸に波長をとると、発光スペクトルは長波長側に長い裾を引き非対称であるが、横軸に光子エネルギーをとると左右対称になり、なおかつガウシアン曲線にフィットするようになる。**Fig. 3** は **Fig. 2** のデータを変換して発光強度を光子エネルギーに対してプロットしたものであるが、実線で示されるガウシアン曲線に十分一致していることがわかる。このようなガウシアン曲線への一致はここで報告したデータに限ったものではなく、基板や陽極化成条件によらずすべての発光する多孔質シリコンに対して得られている。発光した光に対する多孔質シリコンの吸収係数は励起レーザー光に対する吸収係数よりも 2 衍以上小さいので²⁹⁾、発光の再吸収によるスペクトルの変形は無視できる。したがって、このようなガウシアン型の発光スペクトルは多孔質シリコン本来の特性であるといえる。

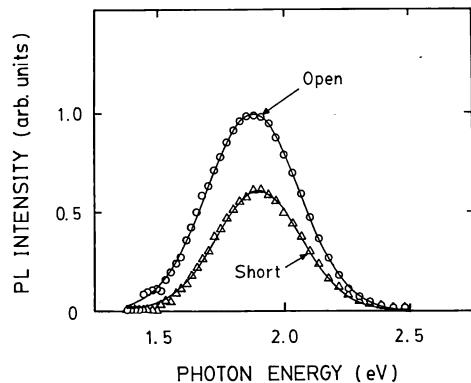


Fig. 3 Shape of the PL spectra plotted against photon energy. The data are converted from those shown in **Fig. 2**. Solid curves are the fitted Gaussians.

3.2 レーザー照射による発光特性の変化

PL 発光特性の測定の際、励起レーザー光の影響で発光特性が変化してしまうようでは材料が持つ本来の特性を測定することができない。そこでレーザー光照射の影響を調べるために、レーザー光を連続的に試料に照射して発光スペクトルの変化を測定してみた。**Fig. 4** および**Fig. 5** に、レーザーのパワーが 9.0 μW と 4.5 mW のときのピーク波長と半値全幅の変化を示す。レーザーのパワーが 9.0 μW のときはピーク波長・半値全幅とともに主だった変化は見られないが、レーザーのパワーが 4.5 mW のときは照射開始後 15 分以内でピーク波長は 30 nm も長波長側にシフト（レッドシフト）する。このようなレッドシフトは熱アニール¹⁴⁾や熱酸化¹²⁾によっても生じることが報告されており、レーザー照射によるレ

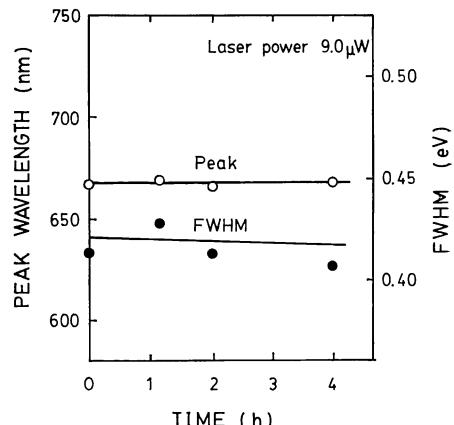


Fig. 4 Time dependences of the peak wavelength and the emission bandwidth (FWHM) during continuous excitation by a relatively less intense laser beam (9.0 μW).

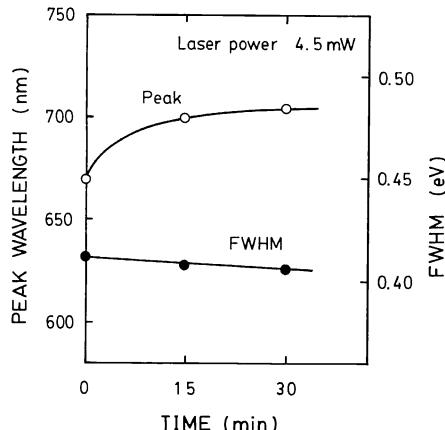


Fig. 5 Time dependences of the peak wavelength and the emission bandwidth (FWHM) during continuous excitation by a relatively intense laser beam (4.5 mW).

レッドシフトもこれと同様な効果によるものと思われる。多孔質シリコンの発光スペクトルは構造の不均一性に起因する広がり (inhomogeneous broadening) を持つため、波長のシフトとともに発光強度も低下していることを考慮すると、発光波長のレッドシフトは相対的に波長の短い光を発生する要素が比較的早く減少したものと解釈することもできる。これを量子サイズ効果の考えに基づいて説明しようとすると、サイズの小さい Si 部分が急速に発光機能を失ったということになる。このことは、サイズの小さい部分が構造的に不安定でアニールの影響を受けやすいという予測とも合致する。

しかし、レーザーのパワーが弱いときの挙動を見るとこの説明だけでは不十分である。Fig. 6 は、 $9.0 \mu\text{W}$ のパワーのレーザー光で連続照射したときの全発光強度の

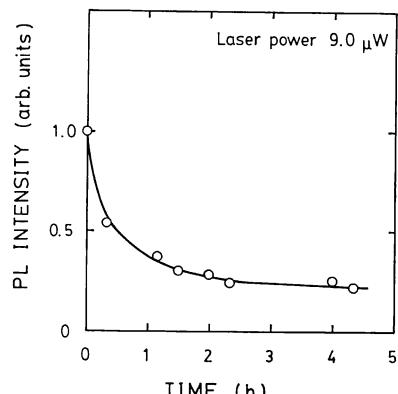


Fig. 6 Fatigue of the PL observed through its integrated intensity. Excitation laser power is $9.0 \mu\text{W}$.

経時変化であるが、発光強度は光照射開始後 4 時間で照射直後の 20% 程度まで減少している。このようにスペクトルの形状は変化せずに強度のみ大幅に低下していることは、短い波長で発光する要素も長い波長で発光する要素も同じ割合で発光機能を消失していることを示している。したがって以上の実験結果を量子サイズ効果の立場に立って説明しようとすると、レーザーのパワーが高いときはサイズの小さい Si 部分が優先的にアニールされ、レーザーのパワーが低いときはサイズによらず均等にアニール効果を受けたことになる。このような現象は考えにくく、発光波長のレッドシフトと発光強度の低下は別々の機構に由来していると考えた方が順当である。

いずれにしても、数 mW のレーザーパワーで明らかに発光特性が変化してしまうことは事実であり、発光スペクトル等の測定の際には十分注意しなければならない。

3.3 発光特性のばらつき

Fig. 7 は $1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$ の 1 個の試料上 5箇所について PL の発光スペクトルを測定し、同一のグラフ上に示したものである。図からも明らかなように同一試料内でのばらつきはほとんど無視できる。ガウシアン曲線のフィッティングにより求めたピーク波長のばらつきは 7 nm (ピークエネルギーで 0.03 eV)，半値全幅のばらつきは 0.02 eV で、報告されているような大きなばらつき (ピークエネルギーで $0.2 \text{ eV}^{15)}$ は見られない。Fig. 8 は同一の条件で陽極化成した 3 個の試料の発光スペクトルを重ねて示したものであるが、これにも大きなばらつきが見られないことがわかる。

3.4 発光特性の経時変化

発光スペクトルのピーク波長と半値全幅の経時変化を

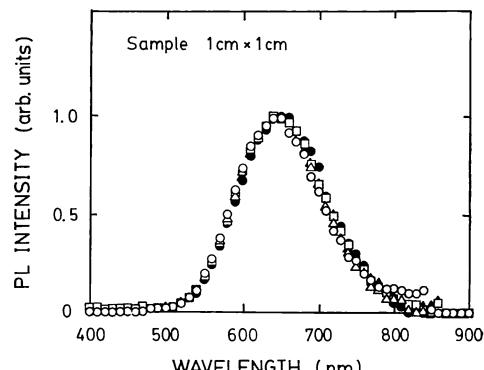


Fig. 7 Luminescence uniformity in a sample of $1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$. Data taken on different positions are plotted with different marks ($\circ \triangle \square \bullet \blacktriangle$)。Each spectrum is normalized to unity at its maximum.

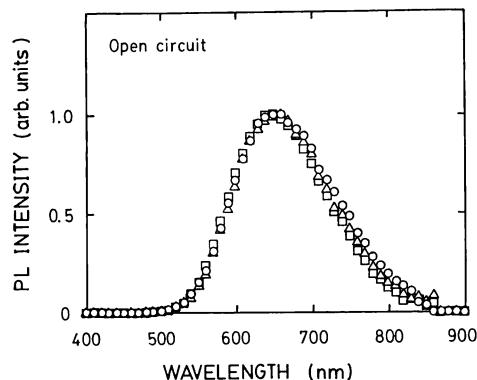


Fig. 8 PL spectra of three different samples anodized and illuminated under the same conditions. In this case, the samples were illuminated under the open-circuit conditions.

Fig. 9 に示す。試料は空気中に保管し、スペクトル測定以外は励起レーザー光を照射していない。また、先に述べたように個々の試料における発光特性の均一性は十分満足のいくものであるので、測定時のレーザー照射による試料の劣化の影響を除くために、スペクトルを測定するたびごとに被測定箇所を試料内で変更した。しかし同一の箇所で測定してもスペクトルの形状に関しては同様な結果が得られている。図には二つの試料についての測定結果を示しているが、どちらも陽極化成後数十時間の間ではほとんど変化は見られない。しかし百時間～数百時間経過するとピーク波長は約 10 nm レッドシフトし、半値全幅は 0.03~0.04 eV 増加する。これまで多孔質シリコンの PL 発光の経時変化として報告されているのはすべてブルーシフトであり^{22,30}、今回のようなレッドシフトは報告されていない。

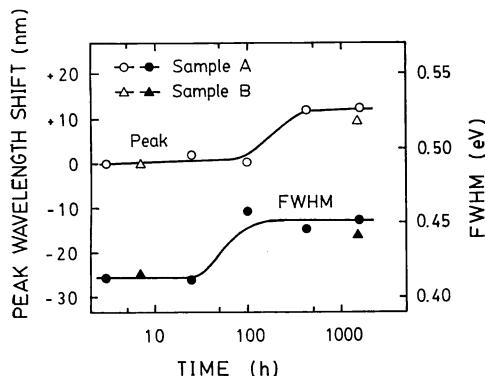


Fig. 9 Aging of porous silicon monitored by the peak-wavelength shift and by the emission bandwidth (FWHM) for two samples (A, B) preserved in the air.

3.5 純水によるリンス効果

今回測定に使用した試料はすべて陽極化成後に純水でリンスしているが、リンス時間によって発光特性が変化することがわかった。**Fig. 10** はリンス時間が 2 分の試料と 12 分の試料の PL 発光スペクトルであるが、一般にリンス時間が長くなると発光はレッドシフトする。図の例では、ピーク波長は約 25 nm シフトしている。純水でのリンス効果としてまず考えられるのは多孔質シリコンの酸化であるが、発光が量子サイズ効果によるものだとすれば、酸化が進めば Si のサイズが小さくなるために発光はブルーシフトするはずである。実際、電気化学的に陽極化した試料⁷⁾や熱酸化した試料¹⁷⁾において発光のブルーシフトが報告されている。したがって量子サイズ効果という立場に立ってこの結果を説明するとすれば、先に述べたように比較的のサイズの小さい部分が優先的に発光機能を消失したとするべきであろう。

ところで、陽極化成直後の状態では、多孔質シリコンの内部表面上のダングリングボンドは水素でほぼ完全に終端されていることが知られている³¹⁾。これは HF 処理した Si ウエハに見られるものと同一の現象であると考えられる。ところが、HF 処理した Si ウエハを純水でリンスすると内部表面の SiH_2 や SiH_3 が解離して、すべて SiH で構成される原子的にフラットな表面が形成されることが最近報告されている³²⁾。一方、熱アニールにより発光特性がレッドシフトした多孔質シリコンにおいても SiH_2 の解離が観測されている¹⁴⁾。また、多孔質シリコンのカソードルミネッセンスが数分で消失することが知られているが、電子線の照射によっても吸着水素の解離が起こることが報告されている³³⁾。これらの結果は、多孔質シリコンの発光には内部表面の SiH_n が重要な役割を担っているという考え方を支持するものであ

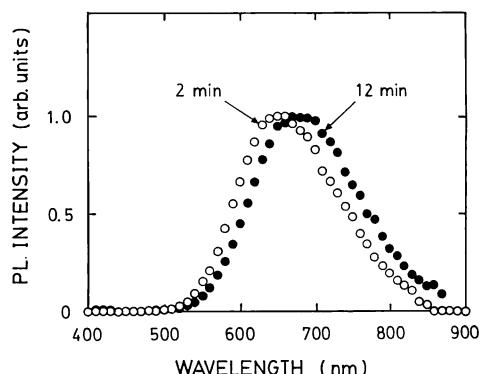


Fig. 10 Effect of water rinse on the PL characteristics.

る。

全く同一の条件で陽極化成し、その後リシスをせずに乾燥した試料についてPLを測定したところ、ピークは約670 nmであった。したがって純水でのリシスにより一度ブルーシフトし、さらにリシスを続けるとレッドシフトするということになる。これらの事実をまとめると、多孔質シリコンの可視域発光は単純に量子サイズ効果だけでは説明できず、内部表面の吸着物に大きく依存するという考え方をせざるを得ない。

なお、ちなみに陽極化成後エタノールでリシスした試料は全くリシスしない試料とほぼ同一の発光特性を有することがわかった。したがって純水ではなくエタノールでリシスするようにすれば安定性を損なわずに多孔質シリコン本来の発光特性を測定することができる。

4. む　す　び

陽極化成後に光照射処理をし、純水でリシスした多孔質シリコンのPL特性に関し、次のような点が明らかになった。

- (1) 発光スペクトルは光子エネルギーに対してガウシアンになる。
- (2) 励起レーザー光を連続照射すると、レーザーパワーが高い(数mW)ときは発光は強度の低下とともにレッドシフトするが、パワーが低い($\leq 10 \mu\text{W}$)ときはスペクトルはシフトせず、単に強度が低下するのみである。
- (3) 一個の試料内での発光特性のばらつきは小さい。また、同じ条件で陽極化成した試料の再現性も優れている。
- (4) 試料を空気中に放置すると発光はレッドシフトする。
- (5) 純水中でのリシス時間を長くすると発光はレッドシフトする。

発光のレッドシフトという現象は単純に量子サイズ効果だけでは説明することは難しく、多孔質シリコンの内部表面の吸着状態に大きく依存するものと考えられる。今後、表面分析を含めたいっそうの解析を進めることにより、これらの点が明らかになるものと思われる。

本研究の一部は放送文化基金および文部省科研費の補助により行われた。

文　　献

- 1) 渡辺義雄、有田睦信、横山昭男：“多孔質シリコンとその応用”，応用物理，43(1974) 1046-1049。
- 2) Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama and Y.

- Igarashi: "Formation and properties of porous silicon and its application," J. Electrochem. Soc., **122** (1975) 1351-1355.
- 3) T. Unagami and M. Seki: "Structure of porous silicon layer and heat-treatment effect," J. Electrochem. Soc., **125** (1978) 1339-1344.
 - 4) K. Imai: "A new dielectric isolation method using porous silicon," Solid-State Electron., **24** (1981) 159-164.
 - 5) C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef: "Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon," J. Phys. C: Solid State Phys., **17** (1984) 6535-6552.
 - 6) L. T. Canham: "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 1046-1048.
 - 7) A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui and G. Bomchil: "Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers," Surf. Sci., **254** (1991) 195-200.
 - 8) N. Koshida and H. Koyama: "Efficient visible photoluminescence from porous silicon," Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L1221-L1223.
 - 9) A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon and F. Muller: "Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films," Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 304-306.
 - 10) A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang: "Current-induced light emission from a porous silicon device," IEEE Electron Device Lett., **12** (1991) 691-692.
 - 11) N. Koshida and H. Koyama: "Visible electroluminescence from porous silicon," Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 347-349.
 - 12) K. H. Jung, S. Shih, T. Y. Hsieh, D. L. Kwong and T. L. Lin: "Intense photoluminescence from laterally anodized porous Si," Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 3264-3266.
 - 13) S. Gardelis, J. S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R. A. Kubiak, T. E. Wall and E. H. C. Parker: "Evidence for quantum confinement in the photoluminescence of porous Si and SiGe," Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 2118-2120.
 - 14) C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White: "Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon," Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 2814-2816.
 - 15) R. Tsu, H. Shem and M. Dutta: "Correlation of Raman and photoluminescence spectra of porous silicon," Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 112-114.
 - 16) T. Ito, T. Ohta and A. Hiraki: "Light emission from microcrystalline Si confined in SiO_2 matrix through partial oxidation of anodized porous silicon," Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L1-L3.
 - 17) S. Shih, C. Tsai, K.-H. Li, K. H. Jung, J. C. Campbell and D. L. Kwong: "Control of porous Si photoluminescence through dry oxidation," Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 633-635.
 - 18) M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C.

- Tsang : "Luminescence degradation in porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 639-641.
- 19) X. L. Zheng, W. Wang and H. C. Chen : "Anomalous temperature dependencies of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si," *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 986-988.
- 20) R. P. Vasquez, R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and T. L. Lin : "Electronic structure of light-emitting porous Si," *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 1004-1006.
- 21) J. C. Barbour, D. Dimos, T. R. Guilinger, M. J. Kelly and S. S. Tsao : "Ion-irradiation control of photoluminescence from porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2088-2090.
- 22) V. V. Doan and M. J. Sailor : "Photolithographic fabrication of micron-dimension porous Si structures exhibiting visible luminescence," *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 619-620.
- 23) R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J. L. Ginoux : "Porosity and pore size distributions of porous silicon layers," *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1994-2000.
- 24) A. G. Cullis and L. T. Canham : "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon," *Nature*, **353** (1991) 335-338.
- 25) K. Nakagawa, A. Nishida, T. Shimada, H. Yamaguchi and K. Eguchi : "Fine structure of porous Si with visible photoluminescence," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L515-L517.
- 26) V. Lehmann and U. Gosele : "Porous silicon formation : a quantum wire effect," *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 856-858.
- 27) M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona : "The origin of visible luminescence from 'porous silicon' : a new interpretation," *Solid State Commun.*, **81** (1992) 307-312.
- 28) T. Asano, K. Higa, S. Aoki, M. Tonouchi and T. Miyasato : "Effects of light exposure during anodization on photoluminescence of porous Si," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L373-L375.
- 29) H. Koyama, M. Araki, Y. Yamamoto and N. Koshida : "Visible photoluminescence of porous Si and its related optical properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 3606-3609.
- 30) L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen : "Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature," *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 422-431.
- 31) 伊藤利道, 加藤剛久 : "陽極化成法による多孔質シリコン", *応用物理*, **57** (1988) 1710-1720.
- 32) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito : "Homogeneous hydrogen-terminated Si(111) surface formed using aqueous solution and water," *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1458-1460.
- 33) S. Miyazaki, T. Yasaka, K. Okamoto, K. Shiba, K. Sakamoto and M. Hirose : "Structural characterization of porous silicon fabricated by electrochemical and chemical dissolution of Si wafers," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 256* (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1992) pp. 185-188.