

Влияние примеси золота на фотолюминесценцию и фотоэдс пористого кремния

© Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, И.М. Кизяк, Э.Г. Манойлов[¶], В.Е. Примаченко

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

(Получена 10 февраля 2003 г. Принята к печати 21 апреля 2003 г.)

Изучено влияние легирования золотом на фотолюминесцентные свойства и электронные состояния структур ⟨пористый кремний⟩/⟨монокристаллический кремний⟩ (*por-Si/c-Si*), полученных химическим окрашивающим травлением. Измерены спектры фотолюминесценции с временным разрешением и температурные зависимости конденсаторной фотоэдс. Показано, что введение золота из растворов его соли в сформированный *por-Si* несколько уменьшает интенсивность фотолюминесценции и изменяет ее спектральное распределение, но более существенно изменяет параметры электронных состояний *por-Si* и границы раздела *por-Si/c-Si*, что проявляется при исследовании фотоэдс.

1. Введение

Совместный анализ фотолюминесцентных и электронных свойств низкоразмерных структур кремния несет полезную информацию о природе фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре, о механизмах рекомбинации носителей заряда и экситонов, о параметрах локальных электронных состояний. Эта информация необходима для разработки приборных структур кремниевой оптоэлектроники. Эффективными методами исследований являются измерения спектров ФЛ с временным разрешением и температурных зависимостей конденсаторной фотоэдс. В предыдущих работах (см., например, [1,2]) этими методами была изучена структура *por-Si/p-Si* (пористого кремния на монокристаллическом кремнии *p*-типа проводимости), сформированная химическим окрашивающим травлением. Было показано, что в этих слоях *por-Si*, как и в *por-Si*, полученном анодированием, ФЛ связана с квантово-размерными эффектами за счет ограничения носителей заряда и экситонов в кремниевых нанокристаллах (НК). Были обнаружены локальные состояния, захватывающие неравновесные электроны на границе раздела *por-Si/p-Si*, и неравновесные дырки в слое *por-Si*, а также исследованы спектры граничных электронных состояний (ГЭС) *p-Si*.

В данной работе с использованием указанных методов исследуется влияние золота на свойства таких структур. Осаждению металлов на *por-Si* уделяли пристальное внимание с самых ранних работ (см., например, [3]) в связи с потенциальными возможностями формирования приборных структур. В [4] была обнаружена эффективная пассивация золотом оборванных связей кремния при исследовании электронного парамагнитного резонанса на порошках *c-Si*, легированных золотом. Недавно нами было показано эффективное воздействие золота на фотолюминесцентные и электронные свойства пленок нанокристаллического кремния (*nc-Si*), полученных методом импульсной лазерной абляции, в которые золото

вводилось в процессе их формирования [5]. Однако все же влияние металлов на *por-Si* изучено слабо, особенно это касается их влияния на параметры электронных состояний в *por-Si* и на границе раздела *por-Si/c-Si*.

Цель данной работы — исследовать спектры ФЛ с временным разрешением и электронные состояния для структур *por-Si/p-Si*, полученных окрашивающим травлением и подвергнутых последующей обработке в растворах, содержащих соль золота.

2. Методы исследования

Слой *por-Si* толщиной менее 1 мкм изготавливали на химико-механически полированной поверхности (100) *p-Si* (кремния КДБ-10) путем обработки в травителе $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:5$ в течение 10 мин [1]. На полученных структурах *por-Si/p-Si* проводили измерения ФЛ и фотоэдс. Затем эти структуры легировали примесью Au из раствора соли AuCl_3 соответственно в воде или водном растворе $\text{HF}(1\%)$ [6]. Концентрация легирующей примеси в растворах была $2 \cdot 10^{-5}$ М, время обработки образцов в растворе составляло 2 мин. На легированных Au образцах вновь измеряли ФЛ и фотоэдс.

Возбуждение ФЛ осуществляли импульсами излучения азотного лазера (длина волны $\lambda = 377$ нм, длительность импульса $\tau = 8$ нс, мощность в импульсе $P_p = 2$ кВт), а стробоскопическую регистрацию сигнала проводили в режиме счета фотонов. Длительность измерительного строба, в котором происходило накопление фотонов, равнялась 250 нс. Времена релаксации ФЛ меньше 250 нс оценивали с помощью осциллографа. Последовательные во времени спектры регистрировали с задержкой измерительного строба относительно лазерного импульса. Задержка равнялась целому числу длительностей строба, и ее увеличивали произвольно до максимальных времен релаксационных спектров — десятки микросекунд.

Для измерения на образцах *por-Si/p-Si* фотоэдс монтировали измерительный конденсатор образец-слода, на другую сторону которой был нанесен полупрозрачный

[¶] E-mail: dept_5@isp.kiev.ua

проводящий слой $\text{SnO}_2(\text{Sb})$. Омические контакты к p -Si создавали напылением алюминия, который вжигали в кремний лучом лазера. Фотоэдс, возникающую в конденсаторе $\text{SnO}_2/\text{por-Si}/p\text{-Si}/\text{Al}$ при освещении импульсами света, регистрировали на запоминающем осциллографе. Источником импульсов света была лампа-вспышка ИСШ-100, генерирующая импульсы белого цвета с интенсивностью $\sim 10^{21}$ фотон/см²·с и длительностью 10 мкс в режиме одиночных импульсов или их цуга с частотой 1 Гц. Температурные зависимости фотоэдс измеряли при понижении температуры от $T = 300$ до 100 К после помещения измерительного конденсатора в криостат, в котором поддерживали вакуум на уровне остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Па.

Фотоэдс измеряли на импульсах как белого, так и красного света. В последнем случае применяли светофильтр КС-19, пропускающий излучение в интервале длин волн 700–2700 нм. При освещении импульсами красного света, поглощающегося в основном лишь в p -Si, измеряется фотоэдс, которая возникает в подложке p -Si и с обратным знаком равна граничному потенциалу p -Si (с учетом калибровочного коэффициента схемы измерения фотоэдс). Интенсивность света в импульсе достаточна для спрямления энергетических зон p -Si на границе с por-Si и позволяет пренебречь фотоэдс Дембера из-за выравнивания подвижности неравновесных электронов и дырок за счет их взаимного рассеяния друг на друге при большой концентрации [7]. При воздействии импульсами белого света измеряется суммарная фотоэдс, возникающая как в p -Si, так и в por-Si , в котором поглощается коротковолновая часть излучения.

Измерения показали, что сигнал фотоэдс на первом импульсе света может отличаться по величине от сигнала, полученного на втором или любом последующем импульсе в цуге. Этот факт связан с захватом неравновесных носителей заряда на ловушки границы раздела $\text{por-Si}/p\text{-Si}$ или ловушки в por-Si . При использовании красного света, когда на границе раздела $\text{por-Si}/p\text{-Si}$ наблюдается при пониженных температурах захват неравновесных электронов, после каждого измерения производили отогрев образца до температуры, при которой ловушки освобождались от захваченных электронов, затем образец вновь охлаждали до новой температуры измерения величины фотоэдс на первом и втором импульсах. Отметим, что сигналы фотоэдс на втором и последующих импульсах как белого, так и красного света не различались, что свидетельствует о насыщении ловушек (в por-Si и на границе раздела $\text{por-Si}/p\text{-Si}$) неравновесными носителями уже при действии первого импульса света.

3. Экспериментальные результаты

Преимущественный спад интенсивности ФЛ на исходных и легированных золотом структурах происходит уже за первые сотни наносекунд после возбуждения ФЛ. Затем, как видно из рис. 1, затухание ФЛ происходит

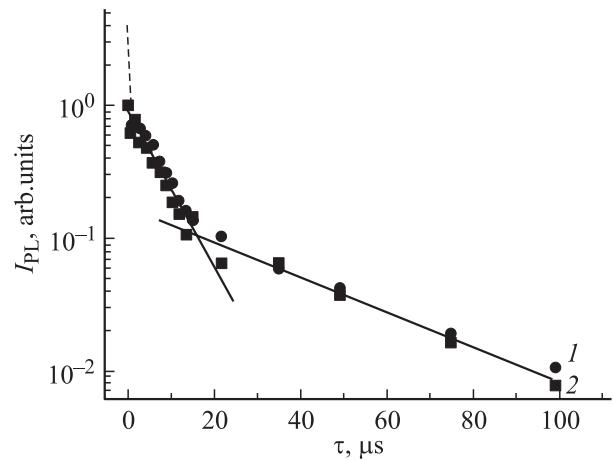


Рис. 1. Затухание со временем ФЛ структур $\text{por-Si}/p\text{-Si}$: 1 — до, 2 — после обработки в водном растворе $\text{HF}(1\%)$ с $2 \cdot 10^{-5}$ М AuCl_3 .

по экспоненциальному закону, последовательно с двумя временами $\tau_1 \approx 35$ мкс и $\tau_2 \approx 120$ мкс. На рис. 2, *a, b* приведены нормированные спектральные зависимости интенсивности ФЛ $I_{\text{PL}}(h\nu)$, полученные соответственно в первом стробе (быстрая ФЛ, спадающая за 250 нс) и в диапазоне времен от 250 нс до времени полного затухания ФЛ (интегральная ФЛ). При легировании золотом из водного раствора AuCl_3 спектральные зависимости быстрой и интегральной ФЛ $I_{\text{PL}}(h\nu)$ изменялись слабо: максимальные значения I_{PL} уменьшались соответственно на 10 и 20%, причем положения максимумов и характер зависимостей не изменялись. Не изменялись и времена релаксации τ_1 и τ_2 . Такое слабое влияние Au при легировании из водного раствора связано с тем, что слой por-Si , изготовленный методом окрашивающего травления, может быть покрыт слоем аморфного SiO_2 [8], который препятствует проникновению и осаждению ионов Au^{+3} в por-Si . Поэтому на рис. 1 и 2 представлены также зависимости для легированного образца, полученного при легировании золотом из водного раствора $\text{HF}(1\%)$ с AuCl_3 . Добавление HF приводит к растворению слоя SiO_2 и к большему влиянию примеси золота на ФЛ структуры.

Как видно из рис. 1, золото несколько уменьшает времена τ_1 и τ_2 . Максимумы зависимостей $I_{\text{PL}}(h\nu)$ для быстрой (рис. 2, *a*) и интегральной (рис. 2, *b*) ФЛ после легирования сместились соответственно с 2.0 до 2.05 эВ и с 1.9 до 1.8 эВ, причем по абсолютной величине интенсивность в максимумах уменьшилась соответственно в 3 и 5 раз. Кроме того, изменилось спектральное распределение быстрой ФЛ (рис. 2, *a*). Если до легирования спектр можно было разложить на четыре гауссиана с максимумами при энергиях $h\nu = 1.90, 1.98, 2.30$ и 2.75 эВ, то после легирования энергии стали 1.80, 2.05, 2.35 и 2.65 эВ.

Контрольные опыты по воздействию на por-Si просто водного раствора $\text{HF}(1\%)$ (без золота) показали, что добавление HF в основном ответственно за понижение

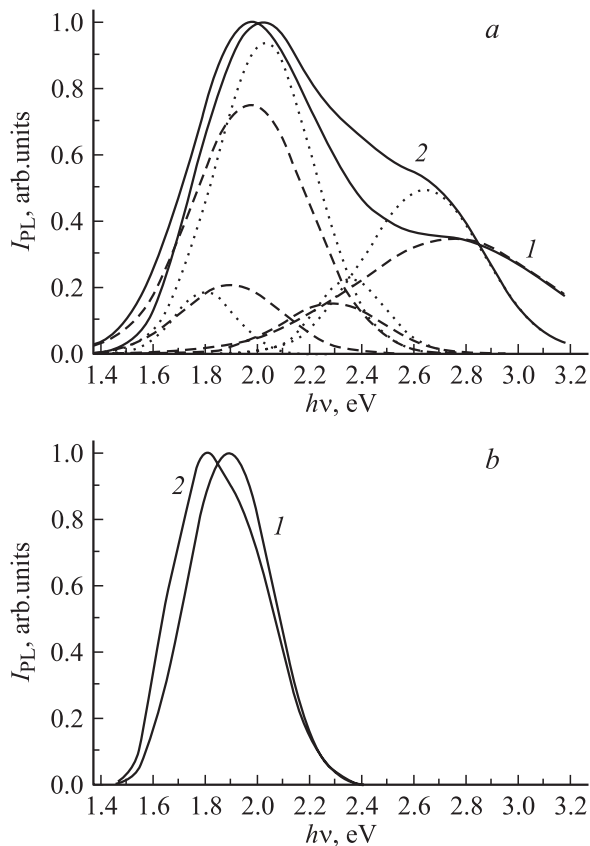


Рис. 2. Нормированные спектральные зависимости ФЛ до (1) и после (2) обработки в водном растворе HF(1%) с $2 \cdot 10^{-5}$ M AuCl₃. *a* — быстрая ФЛ (< 250 нс) с разложением на гауссианы спектров 1 (штриховая линия) и 2 (точечная). *b* — интегральная по времени ФЛ.

максимальных значений $I_{PL}(h\nu)$, за сдвиг максимума с 1.9 до 1.8 эВ (рис. 2, *b*) спектральных зависимостей интегральной ФЛ, которые до и после легирования имели практически гауссов вид, и за уменьшение значений I_{PL} быстрой ФЛ при $h\nu > 2.9$ эВ. В то же время именно введение золота в структуру уменьшает времена τ_1 и τ_2 , сдвигает максимум на зависимости $I_{PL}(h\nu)$ быстрой ФЛ и увеличивает нормированные значения ее интенсивности в области 2.0–2.8 эВ.

На рис. 3 представлены температурные зависимости фотоэдс соответственно для исходной и легированной Au из воды (*a*), а также для обработанной в водном растворе HF(1%) и легированной Au из раствора HF(1%) структур (*b*). Кривые 1, 1', 3, 3' получены для нелегированных структур на первом (1, 3) и втором (1', 3') импульсах красного (1, 1') и белого (3, 3') света лампы-вспышки. Кривые 2, 2', 4, 4' получены для легированных Au структур на первом (2, 4) и втором (2', 4') импульсах красного (2, 2') и белого (4, 4') света. Значения фотоэдс V_{ph} были всегда отрицательные (знак „-“ на электроде SnO₂(Sb)). При воздействии красным светом они равны величинам граничного потенциала *p*-Si подложки $\varphi_s = |V_{ph}|$. При комнатной температуре наименьший положительный потенциал φ_s (изгиб энергетических зон

на поверхности *p*-Si вниз) наблюдается после обработки системы *por*-Si/*p*-Si в водном растворе HF(1%), он равен 0.195 В. Легирование золотом из раствора HF(1%) приводит к его увеличению до 0.310 В. Легирование золотом из воды практически не изменяет граничный потенциал исходной системы ($\varphi_s = 0.300$ до и 0.270 В после легирования).

Участки кривых 1 и 2 на рис. 3, *a, b*, на которых $\varphi_s = |V_{ph}|$ растет с понижением температуры, обусловлены зарядкой граничных электронных состояний (ГЭС) *p*-Si дырками при перемещении уровня Ферми в объеме *p*-Si по направлению к валентной зоне. Можно рассчитать (см., например, [9]) плотность ГЭС

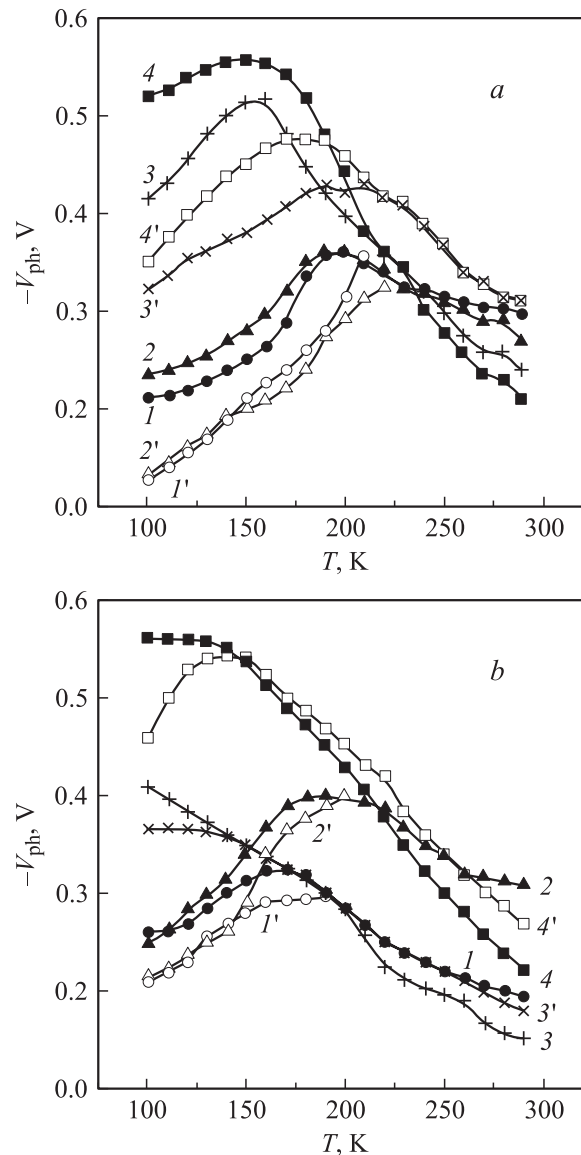


Рис. 3. Температурные зависимости фотоэдс систем *por*-Si/*p*-Si. Структуры: *a* — исходная и легированная Au из воды; *b* — обработанная в растворе HF(1%) и легированная Au из раствора HF(1%). 1, 1', 3, 3' — до, 2, 2', 4, 4' — после легирования Au. (1–4) — первые импульсы красного (1, 2) и белого (3, 4) света; 1'–4' — вторые импульсы красного (1', 2') и белого (3', 4') света.

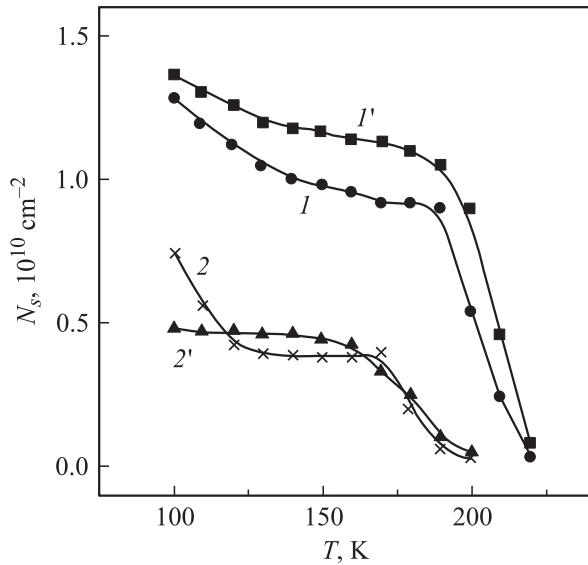


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации захваченных на граничные ловушки *p*-Si неравновесных электронов. Структуры: *I* — исходная; *I'* — легированная Au из воды; *2* — обработанная в растворе HF(1%); *2'* — легированная Au из раствора HF(1%).

в исследованных структурах. Оказалось, что вблизи середины запрещенной зоны кремния E_i на исходной и обработанной в растворе HF(1%) структурах она составляет $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Легирование Au из воды и раствора HF(1%) увеличивает плотность ГЭС вблизи E_i до $\sim 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, т.е. легирование Au повышает плотность ГЭС, что согласуется с результатами, полученными ранее при легировании Au реальной поверхности кремния [6].

Из рис. 3, *a, b* видно, что при $T \leq 200 \text{ K}$ на кривых *I* и *2* наблюдаются участки уменьшения ϕ_s с понижением температуры. Их появление обусловлено обратимой перестройкой системы ГЭС за счет механических напряжений на границе *por*-Si/*p*-Si, которые возникают при понижении температуры [2]. Кроме того, при пониженных температурах ($T < 180 \text{ K}$ для не обработанных в растворе HF(1%) структур и $T < 200 \text{ K}$ для обработанных) кривые *I* и *2*, измеренные на первом импульсе красного света, отличаются от кривых *I'* и *2'*, измеренных при освещении структур вторыми импульсами красного света. Это означает, что граничные ловушки в *p*-Si при освещении первым импульсом света захватывают неравновесные электроны, которые, сохраняясь в ловушках, обеспечивают фотопамять поверхностного потенциала [2,6]. По разности между значениями соответственно кривых *I* и *I'*, *2* и *2'* можно рассчитать количество захватываемых на граничные ловушки электронов N_s [10], равное количеству захватывающих ловушек, так как последние насыщаются электронами уже при действии первых импульсов света. На рис. 4 приведены полученные зависимости $N_s(T)$. Возрастание N_s с понижением температуры обусловлено подключением к захвату и сохранению неравновесных электронов

более мелких ловушек, которые расположены ближе к зоне проводимости кремния. Их рис. 4 видно, что легирование золотом из водного раствора несколько увеличивает концентрацию более глубоких ловушек, а легирование золотом из раствора HF(1%) уменьшает концентрацию мелких ловушек. Отметим, что концентрация глубоких ловушек существенно уменьшается при обработке исходной структуры в растворе HF(1%).

Перейдем теперь к анализу зависимостей $V_{ph}(T)$, измеренных при понижении температуры при воздействии на структуры белым светом, который поглощается не только в подложке *p*-Si, но и в пленке *por*-Si (рис. 3, *a, b*, кривые 3, 3', 4, 4'). Существенной особенностью измеренных зависимостей является то, что при $T > 150\text{--}180 \text{ K}$ значения $|V_{ph}|$, полученные при освещении первым импульсом света, меньше, чем на втором импульсе. Это означает, что в этой области температур наблюдается захват неравновесных дырок на ловушки, находящиеся в слое *por*-Si. Время удержания дырок в ловушках *por*-Si уже при комнатной температуре превышает 10^2 с , тем более оно значительно возрастает при понижении температуры. Поэтому при измерении зависимостей $V_{ph}(T)$ не проводились процедуры, связанные с освобождением ловушек от дырок (выжидание во времени, нагрев образца), как это делалось при освобождении граничных ловушек *p*-Si от захваченных электронов при измерениях на красном свете. В связи с этим не рассчитывались температурные зависимости захваченных в *por*-Si дырок, которые накапливаются в *por*-Si с понижением температуры измерения. Эти накопления дырок в *por*-Si приводят при понижении температуры к значительному росту $|V_{ph}|$ как в не легированных, так и в легированных Au структурах. Отметим, что максимальные значения $|V_{ph}|$ легированных Au структур (кривые 4) больше максимальных значений $|V_{ph}|$ не легированных структур (кривые 3). Это означает, что захват дырок в *por*-Si, легированном Au из воды (рис. 3, *a*) и из раствора HF(1%) (рис. 3, *b*), также больше. Об этом свидетельствуют и величины разности между значениями кривых 3, 3' и 4, 4' при комнатной температуре для не легированных и легированных Au структур: соответственно 0.065 и 0.090 В при легировании из воды и 0.035 и 0.045 В при легировании из раствора HF(1%). Расчеты, выполненные для $T = 290 \text{ K}$, когда ловушки в *por*-Si еще не содержат накопленных дырок перед включением первого и второго импульсов света, показали, что в *por*-Si исходной и обработанной в растворе HF(1%) структур захватывается соответственно не менее $9.2 \cdot 10^9$ и $5.8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ дырок, в то время как после легирования Au этих структур захватывается соответственно $13.6 \cdot 10^9$ и $6.6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ дырок.

Так как при воздействии белым светом измеряется суммарная фотоэдс в *p*-Si и *por*-Si, то при $T < 220\text{--}200 \text{ K}$ к захвату дырок в *por*-Si добавляется рассмотренный выше захват электронов на ловушки в *p*-Si на границе раздела. Кроме того, значения фотоэдс $|V_{ph}|$ в *p*-Si уменьшаются из-за структурной перестройки границы раздела *por*-Si/*p*-Si. Оба эти фактора приводят

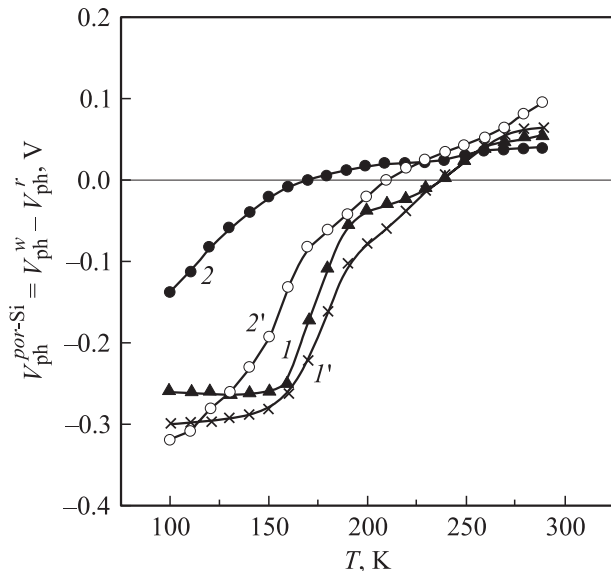


Рис. 5. Температурные зависимости фотоэдс в *por-Si*. Структуры: 1 — исходная; 1' — легированная Au из воды; 2 — обработанная в растворе HF(1%); 2' — легированная Au из раствора HF(1%).

к тому, что суммарная фотоэдс $|V_{ph}|$ на белом свете, достигнув максимума при понижении температуры, может далее уменьшаться. Это наблюдается на опыте (рис. 3, *a, b*), за исключением зависимости $V_{ph}(T)$, полученной для легированной Au из раствора HF(1%) структуры, когда фотоэдс с понижением температуры выходит только на насыщение.

Разность между значениями V_{ph}^w и V_{ph}^r , полученными соответственно на первых импульсах белого и красного света, равняется фотоэдс, возникающей в *por-Si*: $V_{ph}^{por-Si} = V_{ph}^w - V_{ph}^r$. На рис. 5 представлены зависимости V_{ph}^{por-Si} для исходной (кривая 1) и обработанной в растворе HF(1%) (кривая 2) структур, а также при легировании этих структур золотом (соответственно кривые 1' и 2'). Видно, что при повышенных температурах фотоэдс в *por-Si* положительная и, таким образом, направлена противоположно фотоэдс, возникающей в *p-Si*. Для возникновения положительной по знаку фотоэдс необходимо, чтобы в *por-Si* был исходный встроенный отрицательный заряд, расположенный ближе к внешней поверхности пленки *por-Si*.

При понижении температуры положительная фотоэдс V_{ph}^{por-Si} уменьшается и для различных структур в области $T = 240-170$ К меняет знак, возрастая по абсолютной величине с дальнейшим понижением температуры. В первую очередь причиной смены знака является рассмотренный выше захват неравновесных дырок в ловушки *por-Si*. Эти захваченные и сохраняющиеся в ловушках дырки создают при понижении температуры большой встроенный положительный заряд, чем исходный встроенный отрицательный заряд, играющий существенную роль при повышенных температурах.

Из рис. 5 видно, что легирование структуры Au из водных растворов незначительно изменяет фотоэдс в пленке *por-Si* в области как положительных, так и отрицательных ее значений. Несколько большая величина $|V_{ph}^{por-Si}|$ в отрицательной области после легирования обусловлена тем, что легирование увеличивает захват дырок в *por-Si*. Последний эффект особенно сильно проявляется, если сравнить зависимости $V_{ph}^{por-Si}(T)$ после обработки структур в растворе HF(1%) без Au (кривая 2) и с Au (кривая 2'). Видно, что в этом случае Au существенно увеличивает величины $|V_{ph}^{por-Si}|$ в области как положительных, так и отрицательных значений.

4. Обсуждение результатов

Сейчас можно считать доказанным, что возникновение видимой ФЛ при комнатных температурах в *por-Si* и в пленках нанокристаллического кремния (*nc-Si*) обусловлено квантово-размерным эффектом увеличения ширины запрещенной зоны в нанокристаллах (НК) кремния и повышением в них вероятности излучательных переходов [11–13]. Установлено также, что поглощение света при возбуждении ФЛ происходит в НК Si, в результате которого в НК Si возникают кинетически связанные между собой подсистемы свободных и связанных в экситоны электронно-дырочных пар [12,13]. Во многих работах показано, что квантовый выход ФЛ при комнатной температуре составляет несколько процентов. Это означает, что большинство возбуждаемых электронно-дырочных пар рекомбинируют безызлучательно. Считается, что основным механизмом безызлучательной рекомбинации является рекомбинация через локальные центры в НК Si, которые создают оборванные связи кремния $\equiv Si\bullet$ [14].

Преимущественный механизм излучательной рекомбинации в *por-Si* связан с экситонами. Трансформация спектров ФЛ во времени в данной работе представляется следующей. После поглощения возбуждающего излучения в НК Si происходит излучательная рекомбинация свободных носителей и свободных экситонов (времена < 250 нс). Наблюдаемая далее микросекундная релаксация ФЛ со временем τ_1 , которая вносит основной вклад в формирование спектров интегральной ФЛ, мы полагаем, обусловлена излучательной аннигиляцией экситонов, локализованных на связях Si=O на НК Si [11]. В пользу этого свидетельствуют следующие факты: 1) окисление разных по размерам НК *por-Si*, у которых при водородном покрытии наблюдается спектр ФЛ в широком диапазоне частот в зависимости от размеров НК, приводит к преобладанию в интегральной ФЛ полосы в красной области спектра, которая практически не зависит от размеров НК Si [11]; 2) как показывают расчеты, выполненные в разных приближениях [11,15,16], связи Si=O создают запрещенный энергетический промежуток в диапазоне 1.4–2.1 эВ; 3) в спектрах электроотражения *por-Si*, полученного окрашивающим травлением, наблюдается прямой переход с энергиями 1.8–1.9 эВ [17];

4) в *por*-Si наблюдается существенное уменьшение ФЛ при адсорбции веществ с большой диэлектрической проницаемостью за счет уменьшения энергии связи экситонов в НК, однако не происходит сдвига максимума интегральной ФЛ [18] вследствие того, что экситоны не свободны, а связаны на локальных центрах типа Si=O.

Время τ_1 определяется из решения дифференциальных уравнений [18], описывающих изменение со временем концентрации свободных носителей заряда и связанных с центрами Si=O экситонов. В результате решения этих уравнений величина τ_1 равна $\tau_1 = \tau_{nr}(1 + N_0/n_0)$, где τ_{nr} — время безызлучательной рекомбинации свободных носителей, N_0 и n_0 — соответственно концентрации связанных с центрами Si=O экситонов и свободных носителей заряда в начальный момент релаксации ФЛ со временем τ_1 . Связывание электронно-дырочных пар в НК в экситоны и с центрами типа Si=O препятствует их быстрой безызлучательной рекомбинации.

Хвост спада ФЛ со временем τ_2 , наблюдаемый в данной работе, очевидно, связан с рекомбинацией неравновесных носителей заряда, одни из которых захватываются в ловушки окисла, покрывающего НК Si. Как показали измерения фотоэдс, такими носителями являются дырки. Обратный выброс части этих захваченных дырок из ловушек в НК Si приводит к их рекомбинации с оставшимися электронами, не удаленными из НК Si, что проявляется в затухании ФЛ со временем τ_2 , которое определяется временем транспорта дырок.

Известно, что ионы металлов с положительным стандартным (электрохимическим) потенциалом по отношению к потенциалу кремния восстанавливаются на поверхности последнего в результате происходящих окислительно-восстановительных реакций [6]. В результате на поверхности кремния образуется островковая структура металла, характер которой зависит от исходного состояния поверхности кремния, состава раствора, из которого происходит адсорбция ионов металла, времени осаждения ионов металла, концентрации соли металла в растворе, природы металла и условий осаждения его ионов (температура, подсветка). Размеры островков составляют единицы–десятки нанометров [6]. В работе [19] на примере осаждения серебра было показано, что такая островковая структура металла образуется и в полученном электрохимическом травлении пористом кремнии. При этом, как показали исследования с применением электронной оже-спектроскопии [3], ионы серебра проникают по порам в глубь слоя *por*-Si. Осажденные островки серебра могут коагулировать при большой их концентрации. При осаждении ионов серебра на гидратированную поверхность нанокристаллов кремния выделяется водород, а сами нанокристаллы окисляются с образованием SiO₂ [19]. Увеличение времени осаждения ионов серебра приводило к уменьшению максимальной интенсивности интегральной по времени ФЛ и небольшому постепенному сдвигу положения максимума ФЛ в длинноволновую область [3].

В наших работах, где примесь золота вводилась в различные нанокристаллические пленки кремния други-

ми способами, золото существенно увеличивало интенсивность ФЛ [5,20]. В 3 раза возрастала интенсивность ФЛ, когда золото вводилось в раствор окрашивающего травителя в процессе выращивания на подложке *p*-Si слоя *por*-Si [20]. При этом введение золота практически не изменяло время релаксации ФЛ. Поэтому увеличение интенсивности ФЛ объяснялось созданием золотом условий, когда в процессе окрашивающего травления образуется большее количество НК Si на единицу площади подложки. Почти на 3 порядка величины возросло время релаксации ФЛ (от десятков наносекунд до десятка микросекунд) при легировании золотом нанокристаллических пленок кремния (*nc*-Si), которые были получены методом лазерной абляции кремниевой мишени из обратного [5] и прямого [21] потока частиц эрозийного факела на подложку *p*-Si. Одновременно после легирования Au значительно возросла интенсивность ФЛ, которая до легирования имела широкое спектральное распределение с максимумом при 2.5 эВ, а после легирования имела две полосы с максимумами ФЛ при 2.5 и 1.6 эВ, причем интенсивность полосы 1.6 эВ могла на порядок величины превышать интенсивность полосы 2.5 эВ. Отметим, что из всех использованных нами при исследовании электроположительных металлов (Ag, Au, Cu) лишь золото приводило к существенному увеличению интенсивности ФЛ и времени ее релаксации, что связано с большими величинами энергии ионизации и сродства к электрону у атомов Au, чем у атомов Si. Значительное увеличение интенсивности и времени релаксации ФЛ при легировании золотом было объяснено насыщением им оборванных связей кремния на НК Si и выращиванием на НК Si при каталитическом влиянии золота слоя SiO₂.

В данной работе примесь золота, в отличие от вышеизложенного, не увеличивает, а напротив, уменьшает интенсивность ФЛ, слабо изменяя время ее релаксации. При легировании из раствора HF(1%) уменьшение интенсивности ФЛ в основном связано со стравливанием части НК *por*-Si под влиянием HF [22]. Стравливанием более мелких НК Si можно объяснить и сдвиг в красную сторону спектральной зависимости интегральной ФЛ. Отличительное воздействие золота от его проявления в работах [5,21] связано с тем, что в данной работе оборванные связи кремния на НК Si исходно практически полностью пассивированы связями Si–H, Si–OH, Si–O, Si=O, что приводит к относительно малому влиянию золота на свойства ФЛ. Тем не менее примесь золота, несколько уменьшая интенсивность ФЛ, увеличивает удельный вес быстрых (< 250 нс) высокоэнергетичных ($h\nu > 1.9$ эВ) компонент релаксации ФЛ, что естественно связать с уменьшением размеров НК Si за счет их дополнительного окисления при легировании [19].

Более существенно влияет легирование золотом на электронные состояния в *por*-Si и на границе раздела *por*-Si/*p*-Si, что проявляется при исследовании фотоэдс структур. В несколько раз после легирования золотом возрастает плотность ГЭС на *p*-Si, что свидетельствует о проникновении ионов золота через *por*-Si к границе

раздела *por-Si/p-Si*. Изменяются концентрации глубоких и мелких ловушек для неравновесных электронов на границе раздела при легировании соответственно из воды и раствора HF(1%). После легирования заметно увеличиваются в *por-Si* положительная фотоэдс вблизи комнатных температур и отрицательная фотоэдс при $T \leq 200$ К. Если увеличение положительной фотоэдс можно связать с дополнительным окислением НК Si, то увеличение отрицательной — с ростом в *por-Si* при легировании концентрации состояний, захватывающих неравновесные дырки.

Таким образом, метод фотоэдс оказался весьма чувствительным к влиянию легирования золотом на свойства исследованных структур. Полученные данные об электронных состояниях в *por-Si* и на границе структур *por-Si/c-Si*, легированных золотом, могут оказаться весьма полезными при исследовании токопрохождения в структурах с целью применения их для создания электролюминесцентных приборов. Кроме того, так как при легировании золотом *por-Si* создаются НК Au, то система, содержащая НК Si и НК Au, имея большую площадь внутренней поверхности, может оказаться весьма полезной для применения в качестве катализатора [23].

Список литературы

- [1] Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардалы, Э.Б. Каганович, С.В. Свечников, С.П. Дикий, С.В. Баранец. ФТП, **31**, 6 (1997).
- [2] Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников. ФТП, **33**, 1330 (1999).
- [3] D. Andsager, J. Hilliard, M.H. Nayfeh. Appl. Phys. Lett., **64**, 1141 (1994).
- [4] В.М. Маевский, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, Н.Г. Фролова. Поверхность, № 1, 101 (1983).
- [5] Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников, Е.Ф. Венгер. ФТП, **36**, 1105 (2002).
- [6] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Киев, Наук думка, 1988).
- [7] З.С. Грибников, В.И. Мельников. ФТП, **2**, 1352 (1968).
- [8] M.J. Winton, S.D. Russell, R. Gronsky. J. Appl. Phys., **82**, 436 (1997).
- [9] S.I. Kirillova, V.E. Primachenko, E.F. Venger, V.A. Chernobai. Semicond. Phys., Quantum- and Optoelectronics, **4**, 12 (2001).
- [10] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., № 21, 60 (1999).
- [11] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett., **82**, 197 (1999).
- [12] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [13] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. St. Sol. (b), **215**, 871 (1999).
- [14] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan. J. Luminesc., **57**, 243 (1993).
- [15] H. Kageshima, K. Shiraishi. Surf. Sci., **380**, 61 (1997).
- [16] A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli. Phys. Rev. Lett., **88**, 097 401 (2002).

- [17] Е.Ф. Венгер, Р.Ю. Голиней, Л.А. Матвеева, А.В. Васин. ФТП, **37**, 104 (2003).
- [18] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ф. Тимошенко. УФН, **168**, 577 (1998).
- [19] I. Coulthard, R. Sammyniaken, S.J. Naftel, P. Zhang, T.K. Sham. Phys. St. Sol. (a), **182**, 157 (2000).
- [20] Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., № 37, 132 (2002).
- [21] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, Э.Г. Манойлов, И.Р. Базылок. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., № 37, 165 (2002).
- [22] Е.Ф. Венгер, Т.Я. Горбач, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. ФТП, **36**, 349 (2002).
- [23] T. Kawasaki, Y. Takai, R. Shimizu. Appl. Phys. Lett., **79**, 3509 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of gold doping on photoluminescence and photovoltage of porous silicon

E.F. Venger, S.I. Kirillova, I.M. Kiziak, E.G. Manoilov, V.E. Primachenko

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