

Электронные и излучательные свойства пористого кремния, легированного золотом

© В.Е. Примаченко[¶], Я.Ф. Кононец, Б.М. Булах, Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, Ю.А. Цыркунов

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 15 июня 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Исследованы температурные зависимости фотоэдс при возбуждении ее импульсами красного и белого света большой интенсивности и разрешенные по времени релаксации спектральные зависимости фотолюминесценции на структурах пористого кремния (ПК-*p*-Si), полученных анодным травлением *p*-Si и легированных затем золотом с концентрацией его ионов в водном растворе 10^{-4} и 10^{-3} М. После нанесения на пористый кремний полупрозрачных золотых электродов исследованы также вольт-амперные характеристики и электролюминесценция структур ПК-*p*-Si и ПК(Au)-*p*-Si. Показано, что легирование золотом изменяет граничный потенциал *p*-Si с положительного на отрицательный, изменяет величину и знак фотоэдс в пленках пористого кремния, ликвидирует явления фотопамяти, связанные с захватом неравновесных электронов в приграничные ловушки и в ловушки пористого кремния. Вольт-амперные и фотолюминесцентные характеристики существенно изменялись вследствие формирования в пористом кремнии нанокристаллов золота. На структурах Au-ПК(Au, 10^{-3} М)-*p*-Si-Al обнаружена электролюминесценция, обусловленная свечением этих нанокристаллов.

1. Введение

Нанокристаллы кремния имеют уникальные свойства, обусловленные квантово-размерным ограничением движения в них электронов, дырок и экситонов [1,2]. В частности, нанокристаллы кремния обуславливают существование фото- и электролюминесценции в видимой области спектра наноконкомпозитных систем, в которые они включены, что связано с увеличением ширины запрещенной зоны в нанокристаллах и увеличением в них квантового выхода люминесценции по сравнению с непрямозонным монокристаллическим кремнием.

Одним из видов наноконкомпозитных систем является пористый кремний (ПК), где нанокристаллы кремния распределены хаотично или в виде цепочек (нитей) с возможным наличием воздушных (вакуумных) промежутков (пор) между ними. При этом в зависимости от условий изготовления и хранения пленок ПК нанокристаллы покрыты в основном водородной и окисной (SiO_x , $0 < x < 2$) оболочкой. Слои ПК обычно находятся на монокремниевой подложке, на которой они образуются в результате ее электрохимического (анодного) или химического (окрашивающего) травления.

Определенный научный и практический интерес представляет собой модификация слоев ПК путем ввода в них различных примесей, в частности примесей металлов. Наиболее простым способом легирования слоев ПК металлами является их обработка в растворах, содержащих ионы легирующего металла. Известно, что ионы металлов, имеющих более положительный электрохимический (стандартный) потенциал, чем кремний, осаждаются на поверхности моно- или нанокремния, нейтрализуются путем отбора электронов от поверхностных атомов кремния и являются зародышами роста на них

островков (нанокристаллов) металла [3,4]. В результате окислительно-восстановительного процесса пленка ПК после легирования ее металлом с положительным стандартным потенциалом содержит более окисленные нанокристаллы кремния, а также нанокристаллы металла.

Модифицированная металлом пленка ПК может быть интересна для различных практических ее применений. Во-первых, она может быть использована при создании эффективных электролюминесцентных и эмитирующих электроны приборов, так как введение нанокристаллов металла улучшает токопрохождение через пленку ПК, кроме того, излучать свет могут не только нанокристаллы кремния, но и нанокристаллы металла. Свечение и эмиссию электронов из „двумерных“ островковых пленок металла, напыленных в вакууме на диэлектрические подложки, наблюдали при введении в них разными способами электрической мощности в работе [5]. При легировании пленок ПК металлами их нанокристаллы размещены в „трехмерном“ пространстве, поэтому можно ожидать более эффективной эмиссии электронов и свечения с единицы поверхности пленки ПК, содержащей нанокристаллы кремния и металла. Во-вторых, пленка ПК вследствие большой общей площади имеющих специфические каталитические свойства нанокристаллов кремния и металла может эффективно использоваться в гетерогенном катализе и при создании различного вида сенсоров путем подбора определенного металла и режима легирования им пленки ПК.

В данной работе исследованы электронные и излучательные свойства пленок ПК, полученных анодным травлением, после их легирования золотом из растворов с концентрациями ионов 10^{-4} и 10^{-3} М. Отметим, что ранее [6,7] нами были исследованы свойства пленок ПК, полученных окрашивающим травлением, при легировании их золотом с концентрацией $(1-2) \cdot 10^{-5}$ М

[¶] E-mail: pve18@isp.kiev.ua

как в процессе создания пленок, так и после их создания. Результаты, полученные в данной работе и в работах [6,7], существенно отличаются, что связано как с различными свойствами пленок ПК, полученных двумя разными методами [8,9], так и с большей концентрацией легирующей примеси золота в данной работе.

2. Методы исследования

Слои ПК толщиной 1–5 мкм изготавливались на химико-механически полированной поверхности (100) *p*-Si (кремний КДБ, 10 Ом·см) путем анодизации образцов в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$ при плотности тока 8–20 мА/см² в течение 10–20 мин. Предварительно на тыльную сторону образцов наносился и вжигался при 400°C контакт из алюминия, который перед анодизацией покрывался лаком, а образцы кратковременно обрабатывались в HF и промывались в дистиллированной воде.

Исследовались контрольные нелегированные образцы кремния со слоем ПК, а также образцы после их легирования золотом в течение 1 ч из водных растворов AuCl_3 с концентрациями 10^{-4} и 10^{-3} М. Непосредственно перед легированием образцы обрабатывались в течение 1 мин в 0,5% водном растворе HF для удаления оксида на слое ПК.

На нелегированных и легированных золотом образцах исследовались при комнатной температуре спектры фотолюминесценции (ФЛ) с временным разрешением [10], температурные зависимости конденсаторной фотоэдс, возникающей при освещении образца со стороны ПК импульсами белого и красного света [9], а также после напыления в вакууме на ПК слоя полупрозрачного золота вольт-амперные характеристики структур Au-ПК/*p*-Si-Al и Au-ПК(Au)/*p*-Si-Al и их электролюминесценцию (ЭЛ) при приложении импульсного напряжения.

Возбуждение ФЛ осуществляли излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм, $\tau = 8$ нс, $P_{\text{imp}} \approx 2$ кВт). Стробоскопическую регистрацию сигнала ФЛ проводили в режиме счета фотонов. Длительность измерительного строба, в котором проходило накопление фотонов, составляла 250 нс. В данной работе приведены спектральные зависимости ФЛ, полученные в первом стробе ($t \leq 250$ нс) после возбуждения ФЛ, и интегральные спектральные зависимости ФЛ, полученные за время релаксации ФЛ от $t \geq 250$ нс до полного ее затухания. Определяли также времена релаксации ФЛ.

Для измерения фотоэдс на образцах ПК/*p*-Si и ПК(Au)/*p*-Si монтировали измерительный конденсатор образец-слюда, на другую сторону которой был нанесен полупрозрачный проводящий слой $\text{SnO}_2\langle\text{Sb}\rangle$. Фотоэдс, возникающую в конденсаторе $\text{SnO}_2\text{-ПК-}p\text{-Si-Al}$ при освещении его импульсами света, регистрировали на запатентованном осциллографе. Импульсы света генерировала лампа-вспышка ИСП-100 с интенсивностью в импульсе 10^{21} квант/(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 300 до 100 К в криостате, в котором поддерживали вакуум 10^{-4} Па. Для повышения температуры конденсатора в криостат был вмонтирован электрический нагреватель.

Фотоэдс измеряли на импульсах как белого, так и красного света. В последнем случае применяли светофильтр КС-19, пропускающий свет в интервале длин волн 700–2700 нм. При освещении импульсами красного света, поглощающегося в основном лишь в *p*-Si [11], измеряется фотоэдс, которая возникает только в кремниевой подложке и с противоположным знаком равна граничному потенциалу *p*-Si (с учетом калибровочного коэффициента схемы измерения фотоэдс [9]). Отметим, что интенсивность света в импульсе достаточна для спрямления энергетических зон *p*-Si и позволяет пренебречь фотоэдс Дембера из-за уравнивания подвижности неравновесных электронов и дырок вследствие их взаимного рассеивания друг на друге при их большой концентрации [12]. При освещении же импульсами белого света измеряется суммарная фотоэдс, возникающая как в *p*-Si, так и в ПК, в котором поглощается коротковолновая часть света. Измерения показали, что сигнал фотоэдс, полученный на первом импульсе света, может отличаться по значению от сигнала, полученного на втором или любом последующем импульсе в их цуге. Это связано с захватом неравновесных носителей заряда на ловушки границы раздела ПК-*p*-Si или в ловушки в ПК. В случае использования красного света, когда на границе раздела ПК-*p*-Si наблюдался захват неравновесных электронов, после каждого измерения производился отогрев образца до температуры, при которой ловушки освобождались от захваченных электронов, затем образец вновь охлаждался до температуры измерения фотоэдс на первом и втором импульсах. Отметим, что сигналы фотоэдс на втором и последующих импульсах света не различались между собой, что свидетельствует о том, что ловушки насыщались неравновесными носителями уже при действии первого импульса света.

Для наблюдения электролюминесценции (ЭЛ) ПК и ПК(Au) и измерения вольт-амперных характеристик на ПК наносили напылением в вакууме полупрозрачные ($d = 20\text{--}40$ нм) золотые электроды, площадь которых варьировалась в пределах 1–10 мм². Вольт-амперные характеристики и ЭЛ исследовались при приложении к структурам чередующихся положительных и отрицательных импульсов напряжения длительностью 15 мкс, следующих с частотой 1 кГц, при изменении их амплитуды в пределах 0–150 В. Регистрация величин напряжения импульсов на структурах ПК и ПК(Au), тока через них и интенсивности ЭЛ от них производилась одновременно на четырехканальном осциллографе С1-103. При этом свет от структур при измерении ЭЛ подавался по световоду из затемненной камеры на фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, сигнал с которого затем регистрировали осциллографом.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование релаксации ФЛ во времени после ее возбуждения показало, что релаксацию можно описать в первом приближении тремя временными промежутками, как в и случае исследования химически полученного ПК и его легирования небольшой ($2 \cdot 10^{-5}M$) концентрацией золота [7]. Преимущественный спад интенсивности ФЛ I_{pl} на исходном и легированных образцах происходит уже в первом временном стробе ($t < 250$ нс), затем I_{pl} примерно на порядок величины уменьшается со временем τ_1 (эта релаксация ФЛ вносит основной вклад в определенную нами интегральную величину ФЛ), а также наблюдается „хвост“ релаксации ФЛ (он составляет примерно 10% интегральной величины ФЛ) со временем τ_2 . Оказалось, что на нелегированном и легированном золотом с концентрацией $10^{-4}M$ образцах τ_1 и τ_2 практически совпадают и равны 100 и 300 мкс, а после легирования с концентрацией $10^{-3}M$ — уменьшаются до $\tau_1 \approx 35$ мкс и $\tau_2 = 230$ мкс.

На рис. 1, *a, b* приведены спектральные зависимости $I_{pl}(h\nu)$, полученные в первом стробе (*a*) (быстрая ФЛ, $t < 250$ нс) и в интегральном временном промежутке от 250 нс до полного затухания ФЛ (*b*). Отметим, что нелегированные образцы перед измерением обрабатывались в 0.5% HF водном растворе для стравливания оксидной пленки ПК, как и образцы, легированные затем золотом, чтобы были одинаковые условия для обнаружения влияния легирующего металла. Из рис. 1, *a, b* видно, что легирование золотом из раствора с концентрацией $10^{-4}M$ несколько увеличивает ФЛ как в первом стробе, так и интегральную ФЛ, что может быть связано с окислением нанокристаллов кремния, происходящим вследствие окислительно-восстановительных процессов при легировании металлом. При этом максимумы зависимостей $I_{pl}(h\nu)$ в первом стробе находятся в области 2–2.05 эВ, а интегральных зависимостей $I_{pl}(h\nu)$ — в области 1.85–1.90 эВ. Если зависимости $I_{pl}(h\nu)$ в первом стробе на нелегированном и легированном золотом с концентрацией $10^{-4}M$ образцах характеризуют в основном излучательную рекомбинацию свободных и связанных в экситоны электронно-дырочных пар, возбужденных лазером в нанокристаллах кремния разного размера, то интегральные зависимости $I_{pl}(h\nu)$, релаксирующие в основном со временем τ_1 , можно связать с излучательной рекомбинацией экситонов, связанных с Si=O центрами на поверхности нанокристаллов кремния. Причины такого подразделения ФЛ подробно проанализированы в работе [7]. Что касается релаксации „хвоста“ ФЛ со временем τ_2 , то это длительное время, мы полагаем, как и в [7], обусловлено захватом неравновесных носителей (в нашем случае для полученного анодизацией ПК — электронов) из нанокристаллов кремния на ловушки их оболочки и обратным их транспортом в нанокристаллы для последующей излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар.

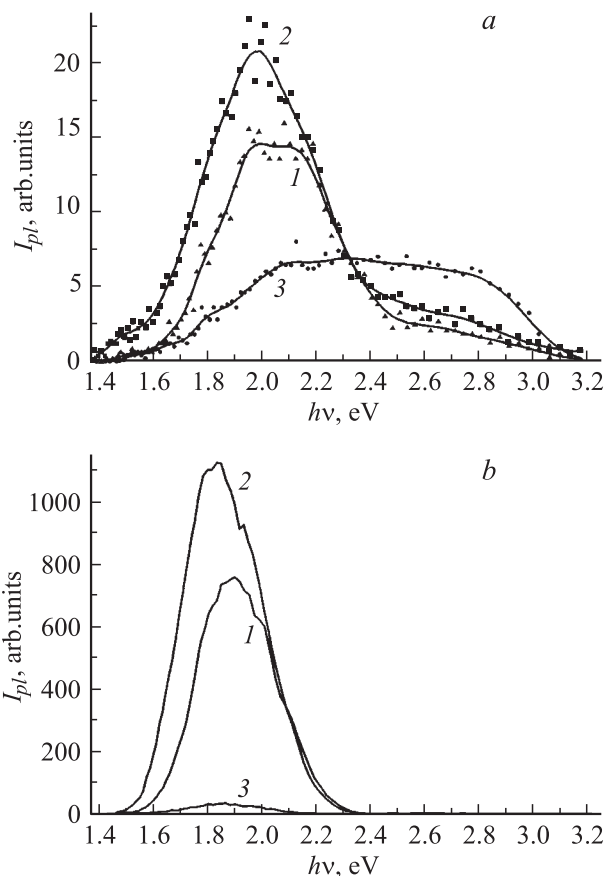


Рис. 1. Спектральные зависимости ФЛ, полученные в первом временном стробе ($t < 250$ нс) (*a*), и интегральные спектры, полученные за время релаксации ФЛ с $t > 250$ нс до ее полного затухания (*b*). 1 — нелегированная структура ПК-*p*-Si, 2 и 3 — структуры, легированные золотом из растворов с концентрациями его ионов 10^{-4} и $10^{-3}M$.

Совсем другая ситуация реализуется на легированных золотом образцах при его концентрации в растворах $10^{-3}M$. Наблюдается значительное уменьшение интенсивности ФЛ, особенно ее интегральной части (рис. 1, кривая 3). Кроме того, после легирования на зависимостях $I_{pl}(h\nu)$ первого строба максимум ФЛ широкий и находится в области 2.2–2.6 эВ, тогда как положение максимума интегральной зависимости $I_{pl}(h\nu)$ не изменяется (1.85 эВ). Все это дает основание полагать, что в этом случае основной вклад в ФЛ вносит не рекомбинация свободных или связанных в экситоны электронно-дырочных пар в нанокристаллах кремния, а испускание света горячими электронами, возбужденными лазером в нанокристаллах золота [5]. Импульсы используемого нами азотного лазера имеют для этого достаточную мощность ($2 \cdot 10^4$ Вт/см²). При таких вводимых в островковую пленку золота мощностях наблюдали свечение и эмиссию электронов в случае использования CO₂-лазера [5]. Мы полагаем, что нанокристаллы золота вносят свой вклад в ФЛ и в случае легирования золотом при концентрации его $10^{-4}M$. Об этом свидетельствует

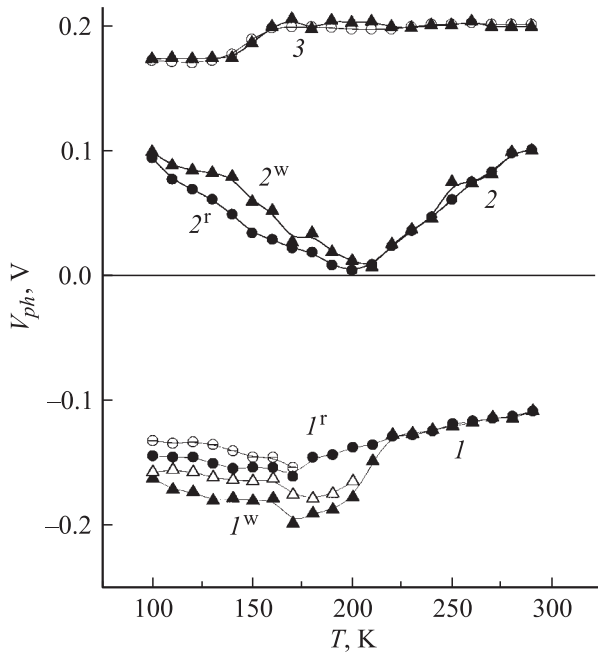


Рис. 2. Температурные зависимости фотоэдс V_{ph} структур ПК- p -Si (1), ПК(Au, 10^{-4})- p -Si (2) и ПК(Au, 10^{-3})- p -Si (3). Сплошные кружки и треугольники — значения V_{ph} , полученные на первых импульсах соответственно красного (r) и белого (w) света; полые кружки и треугольники — значения V_{ph} , полученные на вторых импульсах света.

большая величина ФЛ в области $h\nu > 2.3$ эВ по сравнению с нелегированным образцом (рис. 1, кривые 1 и 2). Однако преимущественно свечение нанокристаллов золота проявляется только при его концентрации в растворе $10^{-3}M$, когда создается достаточно большое количество нанокристаллов золота, которые, поглощая или отражая свет лазера, создают условия меньшего его поглощения нанокристаллами кремния.

Температурные зависимости фотоэдс V_{ph} нелегированной (кривые 1) и легированных золотом ($10^{-4}M$, кривые 2 и $10^{-3}M$, кривая 3) структур представлены на рис. 2 (сплошные кружки и треугольники получены на первых импульсах соответственно красного и белого света, полые — на вторых импульсах). Из рис. 2 видно, что до легирования все значения V_{ph} отрицательные (минус на $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ электроде), а после легирования значения V_{ph} всегда положительные. Как отмечалось, значения V_{ph} , полученные на красном свете, равны с обратным знаком граничному потенциалу ϕ_s кремниевой подложки. Таким образом, вблизи комнатных температур на нелегированной структуре изгиб энергетических зон p -Si подложки „вниз“ составляет 0.11 эВ, а на легированных 10^{-4} и $10^{-3}M$ — „вверх“ соответственно 0.10 и 0.20 эВ, т.е. легирование золотом структур ПК- p -Si сменяет приграничный слой истощения слоями, обогащенными дырками. Расчеты, выполненные как в [13], показывают, что уровень Ферми, находящийся при $T \approx 300$ К в объеме p -Si на расстоянии 0.295 эВ ниже середины

запрещенной зоны кремния E_i , на границе раздела с ПК находится на расстояниях 0.185, 0.295 и 0.495 эВ ниже E_i соответственно на нелегированных и легированных 10^{-4} и $10^{-3}M$ структурах.

В связи с перемещением уровня Ферми при понижении температуры к v -зоне граничные электронные состояния (ГЭС) p -Si подложки заряжаются положительно, что приводит к возрастанию $\phi_s = -V_{ph}$. Такие участки роста ϕ_s на зависимостях $V_{ph}(T)$ наблюдаются для кривой 1 при $T > 170$ К, кривой 2 при $T > 200$ К. Уменьшение ϕ_s при $T < 170$ К для кривой 1 и при $T < 200$ К для кривой 2 свидетельствует о перестройке системы ГЭС на границе раздела ПК- p -Si при таких температурах, вызванных обратимыми структурными изменениями на ней [8,9]. На участках роста ϕ_s с понижением температуры (когда еще нет перестройки системы ГЭС) можно оценить [13] плотность ГЭС. Оказалось, что на нелегированной структуре плотность ГЭС в энергетическом промежутке от 0.19 до 0.29 эВ ниже E_i возрастает от $1 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, на легированной $10^{-4}M$ структуре равна $2.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ в области 0.4 эВ ниже E_i , а на легированной $10^{-3}M$ структуре у верха v -зоны концентрация составляет $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Для кривой 3 (рис. 2) и для кривых 1 при $T > 220$ К и 2 при $T > 210$ К значения V_{ph} , полученные на импульсах красного (V_{ph}^r) и белого (V_{ph}^w) света, совпадали. Это означает, что сигналы фотоэдс формируются лишь за счет спрямления энергетических зон p -Si. Однако при $T < 220$ К для кривой 1 и $T < 210$ К для кривой 2 значения V_{ph} на импульсах белого и красного света отличались, что связано с возникновением сигналов фо-

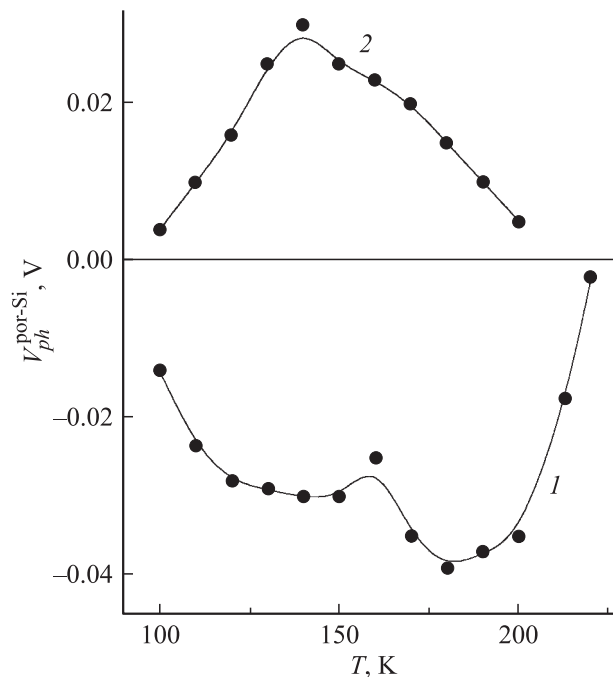


Рис. 3. Температурные зависимости фотоэдс V_{ph}^{por-Si} в слоях ПК (1) и ПК(Au, 10^{-4}) (2).

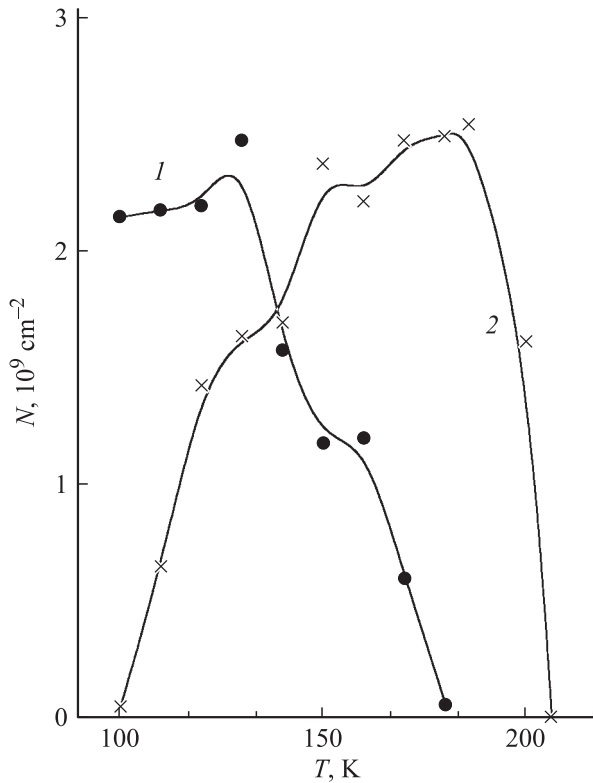


Рис. 4. Температурные зависимости концентраций захваченных неравновесных электронов в ловушки на границе p -Si (1) и в ловушки слоя ПК (2) для структуры ПК- p -Si.

тоэдс в слоях ПК и ПК(Au), равных $V_{ph}^{por-Si} = V_{ph}^w - V_{ph}^r$, при поглощении в них белого света. Фотоэдс V_{ph}^{por-Si} наблюдается только в определенной области температур и обусловлена структурными напряжениями, возникающими в слоях ПК с изменением температуры, которые приводят к формированию встроенного заряда, который и вызывает появление V_{ph}^{por-Si} . Как видно из рис. 3, где приведены температурные зависимости V_{ph}^{por-Si} , фотоэдс в слоях ПК (кривая 1) и ПК(Au) (кривая 2) разного знака, что свидетельствует и о разных знаках встроенного заряда, появляющегося в этих слоях. Абсолютные значения V_{ph}^{por-Si} в обоих случаях сначала с понижением температуры возрастают, а затем уменьшаются, что отражает сложность процессов, происходящих в пленках с изменением температуры. При легировании золотом с концентрацией $10^{-3}M$ (рис. 2, кривая 3) фотоэдс в пленке ПК(Au) вообще не возникает.

Легирование золотом структур ПК- p -Si при обеих используемых концентрациях приводит к исчезновению эффектов фотопамати V_{ph} [3], которые наблюдаются для нелегированной структуры (рис. 2, кривые 1) при освещении ее импульсами красного и белого света при температурах $T < 180$ и $T < 210$ K. Меньшие по абсолютной величине значения V_{ph} , полученные на втором или любом последующем импульсе света в их цуге, свидетельствуют о захвате неравновесных электронов на граничные ловушки p -Si во время освещения первым

импульсом красного света или о суммарном захвате электронов на граничные ловушки и ловушки в слоях ПК во время освещения первым импульсом белого света. По разности зависимостей $V_{ph}^r(T)$ и $V_{ph}^w(T)$, полученных на первых и вторых импульсах (рис. 2), можно рассчитать температурные зависимости количества захваченных электронов как на граничные ловушки, так и на ловушки пленки ПК. Они приведены на рис. 4. Видно, что с понижением температуры количество захватываемых электронов на граничные ловушки растет, а количество захватываемых электронов на ловушки ПК после быстрого роста при $T \approx 210-190$ K сменяется его уменьшением при дальнейшем понижении температуры. Так как ловушки насыщались электронами при первом импульсе света, зависимости $N(T)$ (рис. 4) одновременно являются температурными зависимостями концентраций ловушек, захватывающих электроны на границе и в слое ПК. Немонотонная зависимость $N(T)$ для ловушек в слое ПК (кривая 2), возможно, связана с обратимыми структурными изменениями в слое ПК при изменении температуры, о чем свидетельствует близость ее характера к зависимости $V_{ph}^{por-Si}(T)$ (рис. 3, кривая 1).

На рис. 5 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур Au-ПК- p -Si-Al и Au-ПК(Au)- p -Si-Al, полученные при приложении к ним импульсов напряжения длительностью 15 мкс. Толщина слоя ПК была равной 5 мкм. Видно, что для нелегированной и легированной малой ($10^{-4}M$) концентрацией золота структур ВАХ имеют диодный характер с коэффициентами выпрямления порядка 10^3

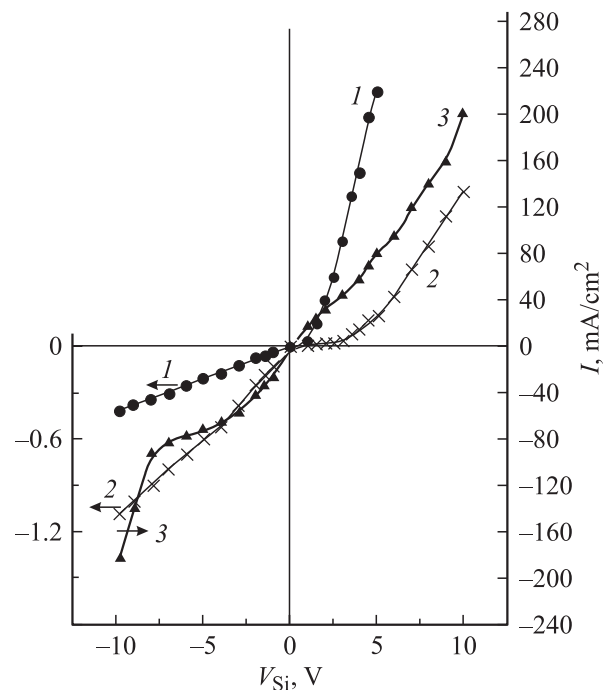


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики структур Au-ПК/ p -Si-Al (1), Au-ПК(Au, 10^{-4})/ p -Si-Al (2), Au-ПК(Au, 10^{-3})/ p -Si-Al (3).

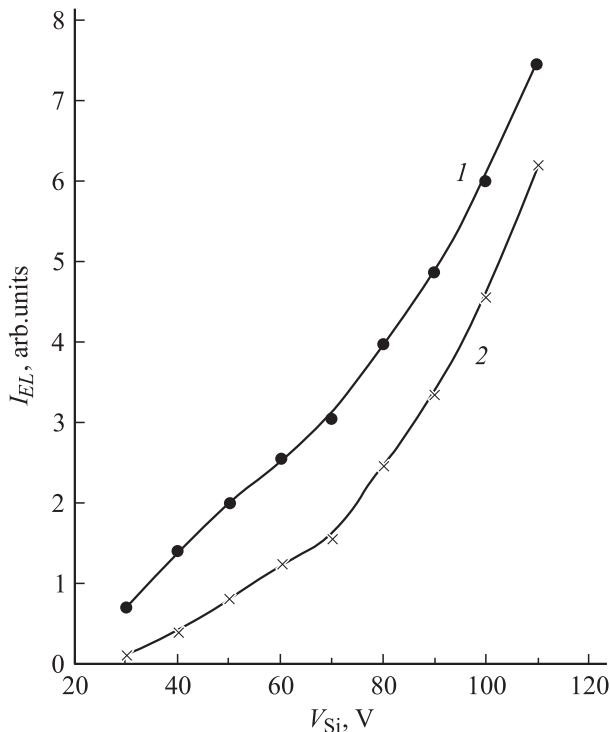


Рис. 6. Зависимость интенсивности ЭЛ от напряжения V на Au-PK(Au, 10^{-3})/ p -Si-Al структуре. 1 — плюс на p -Si, 2 — минус на p -Si.

и 30 соответственно (при смещении ~ 4 В). Прямое (пропускное) направление тока соответствует приложенному к p -Si положительному напряжению. Меньшие значения прямого тока для слабелегированной ($10^{-4}M$) структуры по сравнению с нелегированной вызваны, по нашему мнению, процессами окисления нанокристаллов кремния, что затрудняет прохождение тока через ПК, учитывая, что еще нанокристаллов золота недостаточно много. Ток обратной ветви легированной ($10^{-4}M$) структуры во всем диапазоне напряжений (0–10 В) примерно в 3 раза больше обратного тока нелегированной структуры. На легированной большей ($10^{-3}M$) концентрацией примеси золота структуре выпрямления тока нет. В пределах от +4 до –4 В ВАХ имеют омический характер с сопротивлением структуры, имеющей площадь 1 см^2 , равным 65 Ом. Таким образом, легирование золотом уменьшает или ликвидирует барьер для прохождения тока через ПК- p -Si переход. Отметим, что это согласуется с результатами измерения фотоэдс, которые показали, что легирование изменяет приповерхностный слой истощения p -Si на слой сильного обогащения дырками.

На структуре, легированной золотом с концентрацией $10^{-3}M$, при больших положительных и отрицательных напряжениях (больше 8 В) ток возрастает быстрее, чем по линейному закону, что характерно для проводимости островковых пленок различных металлов [5]. В нашем случае это может быть в принципе проводимость по смеси островков золота и кремния. Только на этой струк-

туре удалось наблюдать электролюминесценцию (ЭЛ), которая возникала при напряжении ~ 40 В независимо от его полярности. Величина интенсивности ЭЛ I_{el} была больше, когда к p -Si прилагалось положительное напряжение V . С увеличением амплитуды импульсов напряжения соотношение между интенсивностями I_{el} ЭЛ при двух полярностях импульсов стремилось к единице (рис. 6). Как видно из рис. 6, зависимости $I_{el}(V)$, начало которых находится в области сверхлинейности ВАХ, сами сверхлинейны, что характерно при свечении островковых пленок металла, в которых интенсивность свечения пропорциональна введенной в пленку мощности [5], что хорошо реализуется и в наших экспериментах. Мы полагаем, что в нашем случае излучают именно островки золота, так как получить свечение островковой пленки кремния по сравнению с островковой пленкой золота было затруднительно [5]. Кроме того, на наших нелегированных структурах ПК- p -Si, имеющих лишь островки (нанокристаллы) кремния, ЭЛ не проявлялась при приложении напряжения вплоть до ± 150 В, когда прямой ток ВАХ достигал величины 7.5 А/см^2 . Появление же ЭЛ на структуре ПК(Au)- p -Si, легированной концентрацией $10^{-3}M$, наблюдалось при токе 0.8 А/см^2 .

Для получения более эффективной ЭЛ мы полагаем в дальнейшем перейти к легированию более тонких слоев ПК, к тому же выращенных на n -Si, где ЭЛ имеет значительно лучшие параметры [14–16].

4. Заключение

1. На основании исследования температурных зависимостей фотоэдс показано, что легирование структур ПК- p -Si золотом путем обработки их в водном растворе AuCl_3 с концентрациями 10^{-4} и $10^{-3}M$ приводит к изменению истощенного приграничного слоя p -Si на сильно обогащенный дырками слой, изменяет величину и знак фотоэдс в слое ПК, ликвидирует эффекты фотопамяти, связанные с захватом неравновесных электронов в ловушки на границе p -Si и в слое ПК. Легирование также существенно увеличивает плотность граничных электронных состояний ГЭС (до $2 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}\text{ эВ}^{-1}$).

2. Легирование структуры ПК- p -Si золотом при использовании концентрации $10^{-4}M$ приводит к некоторому росту быстровременной и интегральной по времени релаксации фотолюминесценции (ФЛ), что связано с окислением нанокристаллов кремния. Легирование же с концентрацией $10^{-3}M$ существенно уменьшает интенсивность ФЛ (особенно интегральной) и изменяет спектральное распределение быстровременной компоненты ФЛ, что обусловлено перераспределением вклада в ФЛ свечения нанокристаллов кремния и свечения нанокристаллов золота, образующихся в пленке ПК при ее легировании.

3. Легирование золотом существенно изменяет вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур Au-PK- p -Si-Al, что связано с ликвидацией истощенного слоя p -Si подложки, с окислением нанокристаллов

кремния в слое ПК, а также с созданием в слое ПК нанокристаллов золота. На структуре Au-ПК(Au, $10^{-3}M$)-*p*-Si-Al обнаружена электролюминесценция, связанная со свечением нанокристаллов золота.

Список литературы

- [1] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **215**, 871 (1999).
- [3] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [4] I. Coulthard, R. Sammyniaken, S.J. Naftel, P. Zhang, T.K. Sham. *Phys. Status Solidi A*, **182**, 157 (2000).
- [5] R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets, P.M. Tomchuk. *Phys. Reports*, **328** (2-3), 74 (2000).
- [6] Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, № 37, 136 (2002).
- [7] Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, И.М. Кизяк, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко. *ФТП*, **38**, 117 (2004).
- [8] Е.Ф. Венгер, Т.Я. Горбач, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. *ФТП*, **36**, 349 (2002).
- [9] Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников. *ФТП*, **33**, 1330 (1999).
- [10] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников. *УФЖ*, **46**, 1196 (2001).
- [11] L. Burstein, Y. Shapira, J. Partee, J. Shinar, Y. Lubianiker, I. Balberg. *Phys. Rev. B*, **55**, R1930 (1997).
- [12] З.С. Грибников, В.И. Мельников. *ФТП*, **2**, 1352 (1968).
- [13] S.I. Kirillova, V.E. Primachenko, E.E. Venger, V.A. Chernobai. *Semicond. Phys., Quant. and Optoelectron.*, **4**, 12 (2001).
- [14] W. Long, P. Steiner, F. Kozlowski. *J. Luminesc.*, **57**, 341 (1993).
- [15] N. Labic, J. Linnros. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5971 (1996).
- [16] С.К. Лазарук, П.В. Жагино, А.А. Лешок, В.Е. Борисенко. *Изв. АН. Сер. физ.*, **66**, 179 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

Electronic and radiative properties of porous silicon doped by gold

V.E. Primachenko, Ja.F. Kononets, B.M. Bulakh, E.F. Venger, E.B. Kaganovich, I.M. Kizyak, S.I. Kirillova, E.G. Manoilov, Yu.A. Tsyrukunov

V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine 03028 Kiev, Ukraine

Abstract Porous silicon (*por*)-Si-*p*-Si structures were obtained by anodization of *p*-Si and then were doped with Au ions in an aqueous solution (concentration 10^{-4} and $10^{-3}M$). Temperature dependences of the photovoltage under the pulse excitation by red and white light of large intensity and time-resolved relaxation spectral dependence of photoluminescence were investigated. After applying semitransparent gold electrodes on the *por*-Si, current-voltage characteristics and the electroluminescence of *por*-Si-*p*-Si and *por*-Si-(Au)-*p*-Si structures were investigated too. It has been shown that the gold doping changes the boundary potential of *p*-Si from the positive to the negative one, changes the value and the photovoltage sign in the *por*-Si films, erases the photomemory phenomena connected with the capture of nonequilibrium electrons in the boundary traps of *p*-Si and in those of a porous layer. The current-voltage and photoluminescence characteristics have been drastically changed after doping due to the formation of gold nanocrystals in the porous silicon. The electroluminescence caused by the light emission from Au-*por*-Si(Au, $10^{-3}M$)-*p*-Si-Al structures has been observed.