

## Механизм электролюминесценции пористого кремния в электролитах

© Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 ноября 1996 г. Принята к печати 25 ноября 1996 г.)

Предложена обобщенная модель возникновения видимой и инфракрасной электролюминесценции пористого кремния в контакте с окисляющим электролитом. Согласно модели, видимая электролюминесценция возникает благодаря биполярной инжекции электронов и дырок из электролита в электрически изолированные квантово-размерные микрокристаллиты кремния, в то время как инфракрасная электролюминесценция является следствием монополярной инжекции дырок из электролита в макрокристаллы. Предложен механизм инжекции электронов из электролита. Сделан вывод о том, что характер электролюминесценции не должен зависеть от величины и даже типа проводимости кремниевой подложки.

### Введение

Пористый кремний (ПК) привлекает внимание многих исследователей в значительной степени благодаря надеждам создать на его основе твердотельные электролюминесцентные структуры, работающие в видимой области спектра. Однако результаты, полученные в этом направлении, остаются пока весьма скромными. Заметно лучшие результаты получены в системах ПК–электролит [1,2]. Исследование процессов, происходящих на межфазной границе ПК с электролитом, позволяет, по нашему мнению, не только увеличить интенсивность электролюминесценции (ЭЛ) в подобных системах, но и прояснить природу ограничений интенсивности ЭЛ в твердотельных структурах.

Эмиссия света из ряда полупроводников *n*-типа проводимости с гладкой поверхностью, например, GaP, GaAs, используемых в качестве катода в электролитической ячейке, изучена достаточно хорошо [3]. Она возникает в результате излучательной рекомбинации электронов зоны проводимости, поступающих в полупроводник от внешнего источника тока, с дырками, инжектируемыми в валентную зону полупроводника со стороны электролита. Для этого в состав электролита вводится энергичный окислитель, например, персульфат калия или перекись водорода. При прохождении тока ионы (молекулы) окислителя захватывают электроны из зоны проводимости полупроводника и преобразуются в короткоживущие ионы–радикалы, обладающие сильными акцепторными свойствами и способные отбирать электроны уже из валентной зоны полупроводника или, другими словами, инжектировать в нее дырки.

Эта точка зрения справедлива и для ПК [4]. Однако в настоящее время построение модели ЭЛ в системе пористый кремний–электролит не завершено, и она содержит много неясных моментов. Главным из них является механизм прохождения тока в системе. Размеры микрокристаллитов ПК не превышают нескольких нанометров [5]. Вследствие квантово-размерного уширения запрещенной зоны, эти микрокристаллиты являются высокоомными образованиями. Согласно экспериментальным оценкам [6], сопротивление микрокристаллитов ПК

может быть на  $6 \div 8$  порядков выше сопротивления объемного кремния (подложки). Заполняя поры ПК, электролит с удельным сопротивлением около  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  должен практически полностью шунтировать высокоомные образования. Кроме того, вполне вероятно, что многие фрагменты пористого кремния вообще не имеют электрической связи с подложкой, а отделены от нее слоями оксида кремния. Казалось бы, в таких условиях ЭЛ вообще не должна проявляться, что противоречит реально наблюдаемой квантовой эффективности ЭЛ, составляющей  $10^{-2} \div 10^{-3}$ .

В настоящей работе построена обобщенная модель прохождения тока и ЭЛ в рассматриваемой системе. Предлагаемая модель объясняет весь спектр наблюдаемых на границе ПК–окисляющий электролит явлений. Становится понятной высокая эффективность ЭЛ в такой системе, а также природа различий в ЭЛ при использовании жидкостного или твердотельного контакта к ПК.

### Экспериментальные данные

При создании модели мы опирались как на результаты, опубликованные ранее, так и на ряд новых данных. Основные экспериментальные факты таковы.

1. ЭЛ пористого кремния на подложках *n*-типа проводимости в контакте с окисляющим электролитом и при катодном смещении (минус на кремнии) характеризуется широкой полосой излучения в видимой области спектра, аналогичной полосе фотолюминесценции в [1,2,4].

2. Нами был проведен ряд опытов с образцами ПК, выращенными на кремниевых подложках *p*-типа проводимости. Обнаружено, что в этом случае в электролитах, содержащих персульфат, наблюдается видимая катодная ЭЛ, практически при тех же токах, что и в случае *n*-кремния, но при больших значениях электродного потенциала.

3. Наряду со свечением в видимой области спектра присутствует излучение в ближней инфракрасной (ИК) области спектра. Положение максимума этой полосы соответствует положению пика ЭЛ границы раздела

объемный кремний–электролит, но сама полоса в нашем случае оказывается более широкой и интенсивной [7].

4. При исследовании кинетики видимой ЭЛ в рассматриваемой системе было обнаружено существование значительной задержки между началом импульса тока и возникновением ЭЛ, что позволило высказать предположение о прохождении части тока мимо микрокристаллитов, через подложку (так называемый *by-pass current*) [8]. Дальнейшие исследования кинетики ИК полосы ЭЛ показали, что времена задержки импульса ИК меньше, чем импульсов видимой ЭЛ. С увеличением плотности тока времена задержки в обеих полосах уменьшаются.

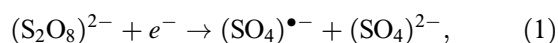
5. Катодные поляризационные кривые (зависимость плотности тока от потенциала катода) в системе ПК–персульфатный электролит характеризуются наличием участка насыщения по току. Дальнейший рост тока свидетельствует о включении дополнительной химической реакции, помимо катодного восстановления ионов персульфата [4,9]. Такой реакцией является разряд ионов водорода, всегда присутствующих в электролите за счет диссоциации молекул воды. Начинается выделение на катоде газообразного водорода, и, что особенно существенно, одновременно возникает видимая ЭЛ [9].

6. Контакт ПК с водным электролитом обладает значительным электрическим сопротивлением. Введение в состав электролита органических растворителей, улучшающих смачивание поверхности ПК, приводит к уменьшению этого сопротивления более чем в 20 раз и приближает его к сопротивлению контакта водного электролита с гладкой поверхностью кремния. Кроме того, в этих условиях ЭЛ возникает при заметно более низких потенциалах катода. В ряде случаев ЭЛ наблюдалась только при наличии органических добавок к электролиту [9].

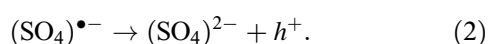
## Обсуждение результатов

Суммируя эти результаты, можно представить себе механизм переноса зарядов и возникновения ЭЛ в пористом кремнии на границе с персульфатным электролитом в виде ряда последовательно протекающих процессов.

1. Благодаря существующему в системе току на поверхности кремниевой подложки и электрически связанных с ней не квантово-размерных микрокристаллов происходит генерация ионов–радикалов по реакции



где  $(\text{SO}_4)^{\bullet-}$  — образовавшиеся ионы–радикалы. Последние в соответствии с [4] инжектируют в кремний дырки по реакции



При этом возникает ИК полоса ЭЛ как результат излучательной рекомбинации дырок с электронами зоны проводимости подложки и микрокристаллов. Повышенная интенсивность этой ЭЛ по сравнению с ЭЛ объемного

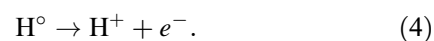
кремния объясняется главным образом сильно развитой поверхностью микрокристаллов.

2. При достаточной величине отрицательного потенциала электрода начинается восстановление ионов водорода, и помимо ионов–радикалов образуются атомы водорода по реакции



где  $\text{H}^\circ$  — нейтральный атом водорода. В дальнейшем часть атомов водорода ассоциируется в молекулы, и на электроде наблюдается выделение газообразного водорода.

3. Другая часть атомов водорода, диффундируя в электролите, адсорбируется на поверхности электрически нейтральных квантово-размерных микрокристаллитов. Сопоставление стандартного электрохимического потенциала атомарного водорода ( $-2.1$  В относительно нормального водородного электрода, НВЭ) [10] с положением уровня Ферми в кремнии показывает, что атомарный водород является по отношению к кремнию и ПК исключительно активным донором и поэтому в состоянии инжектировать электроны непосредственно в зону проводимости ПК:



4. Ионы–радикалы  $(\text{SO}_4)^{\bullet-}$  также способны диффундировать в электролите. Достигая поверхности квантово-размерных микрокристаллитов, они инжектируют дырки в валентную зону этих образований по реакции (2). При этом сохраняется электрическая нейтральность микрокристаллитов, а биполярная инжекция носителей в микрокристаллиты по реакциям (2) и (4) обеспечивает возникновение ЭЛ в видимой области спектра.

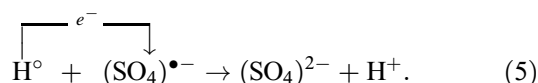
Использование менее вязких и более гидрофильных электролитов (например, введение в электролит ацетона) обеспечивает лучшую смачиваемость ПК и контакт электролита с большим количеством микрокристаллитов, а следовательно, и улучшение условий возникновения видимой ЭЛ.

Очевидно, что видимая ЭЛ не должна зависеть от сопротивления микрокристаллитов. Более того, она не должна зависеть от удельного сопротивления или от типа проводимости кремниевой подложки, на которой был выращен пористый кремний, что подтверждается экспериментами с образцами ПК на *p*-подложках.

То обстоятельство, что перенос носителей тока к частицам ПК имеет ионный, а не электронный характер, объясняет большие времена наблюдаемого запаздывания свечения относительно импульса тока [8]. Возникновение ЭЛ связано с накоплением достаточного количества ионов–радикалов и атомов водорода, а также с временем их диффузии от электрода к микрокристаллитам. Скорости дрейфа и диффузии ионов в электролите на несколько порядков меньше скоростей дрейфа носителей в твердом теле.

В случае ИК люминесценции предварительная генерация атомарного водорода не требуется и времена задержки ЭЛ меньше. Увеличение плотности тока в системе ускоряет генерацию необходимых компонентов и уменьшает времена задержки.

Казалось бы, в электролите может происходить реакция непосредственного обмена зарядами между атомами водорода и ионами-радикалами, уничтожая потенциальных переносчиков зарядов к частицам ПК:



Однако в силу принципа Франка-Кондона [11] вероятность подобной прямой реакции в электролите существенно меньше, чем реакции между теми же частицами, адсорбированными на поверхности электрически нейтрального твердого тела [12]. Энергия, запасенная ранее в этих частицах, выделяется в виде излучения и тепловой энергии.

Таким образом, предложенная модель предполагает ионный характер переноса носителей заряда к частицам ПК и существование двух механизмов инжекции носителей тока из электролита в ПК: монополярного и биполярного. Монополярная инжекция (только дырок) обеспечивает ЭЛ в ИК области спектра, в то время как биполярная — в видимой.

## Заключение

В работе впервые предложена обобщенная модель возникновения как видимой, так и инфракрасной электролюминесценции в системе пористый кремний-окисляющий электролит. Модель объясняет механизмы протекания тока в сложной системе пористого кремния, содержащей одновременно как низкоомные макрокристаллы, так и высокоомные квантово-размерные микрокристаллиты. В то время как инфракрасная ЭЛ в такой системе возникает за счет монополярной инжекции дырок из электролита в низкоомные макрокристаллы, видимая ЭЛ возможна только при одновременной инжекции носителей заряда обоих знаков в квантово-размерные микрокристаллиты. Предложен механизм инжекции электронов непосредственно из электролита. Выявлена важность происходящего в глубине ПК разряда ионов водорода для инжекции электронов и возникновения видимой ЭЛ. Сделан вывод о том, что характер ЭЛ пористого кремния практически не зависит от удельного сопротивления и даже от типа проводимости кремниевой подложки, на которой был выращен пористый кремний.

Эти выводы позволяют понять причину основных трудностей, возникающих при создании твердотельных люминесцентных структур на пористом кремнии. В большинстве известных твердотельных структур типа диода Шоттки, создаваемых на основе пористого кремния, протекание тока не обеспечивает достаточной инжекции

носителей обоих знаков в высокоомные или изолированные от подложки микрокристаллиты. Ток носит преимущественно туннельный или пробойный характер, что приводит к быстрой деградации структур. Использование проникающих в поры материалов (металлов, полимеров) также лишено основного преимущества электролита — генерации инжектирующих компонентов и приводит лишь к шунтированию фрагментов микропористого кремния.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-17903), INTAS (грант 93-3325-ext) и программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур" (проект 1-079/4).

## Список литературы

- [1] P.M.M.C. Bressers, J.W.J. Knapen, E.A. Meulenkamp, J.J. Kelly. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 108 (1992).
- [2] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1815 (1993).
- [3] B. Pettinger, H.-R. Schoeppel, H. Gerischer. *Ber. Bunsen Ges.*, **80**, 849 (1976).
- [4] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain, J.C. Vial. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 637 (1993).
- [5] M.W. Cole, J.F. Harvey, R.A. Lux, D.W. Eckart. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2800 (1992).
- [6] R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3406 (1991).
- [7] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, Д.И. Ковалев, Ф. Кох, В. Петрова-Кох, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **29**, 1288 (1995); O. Sreseli, V. Petrova-Koch, D. Kovalev, T. Muschik, S. Hofreiter, F. Koch. *Proc. 22th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (Canada, Vancouver, World Scientific, 1994) v. 3, p. 2117.
- [8] O.M. Sreseli, G. Polisski, D. Kovalev, D.N. Goryachev, L.V. Belyakov, F. Koch. *Proc. 188th ECS Meeting "Advanced Luminescent Materials"* ed. by D.J. Lockwood, P.M. Fauchet, N. Koshiaa, and S.R.J. Brueck (1995) PV 95-25, p. 24. [*Electrochem. Soc. Proc. Ser.* (Pennington, N.J., 1997)]. O.M. Сресели, Д.И. Ковалев, Г. Полисский, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, Ф. Кох. *Тез. докл. II Российской конф. по физике полупроводников* (М., Изд. РАН, 1996) т. 2, с. 218.
- [9] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков. *Письма ЖТФ*, **23**, вып. 1, 58 (1997).
- [10] Д. Добош. *Электрохимические константы* (М., Мир, 1980) с. 226, [Пер. с англ. и венг.: D. Dobos. *Electrochemical Data* (Budapest, Academiai, 1977)].
- [11] P.C. Моррисон. *Химическая физика поверхности твердого тела* (М., Мир, 1980) [Пер. с англ.: S.R. Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces* (N.-Y.-London, Plenum Press, 1987)].
- [12] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).

Редактор Л.В. Шаронова

## Mechanism of electroluminescence of porous silicon in electrolytes

D.N. Goryachev, O.M. Sreseli, L.V. Belyakov

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** A general model of visible and infrared electroluminescence of porous silicon in contact with an oxidizing electrolyte is proposed. According to the model, visible electroluminescence arises due to bipolar injection of both holes and electrons from the electrolyte into electrically isolated quantum-sized silicon microcrystallites, while infrared electroluminescence is a result of the hole monopolar injection from the electrolyte into macrocrystals. Mechanism of electron injection into microcrystallites from electrolyte is suggested. A conclusion is drawn that properties of the visible electroluminescence are not to depend on either the magnitude or even on the type of conductivity of the silicon substrate.

E-mail:dng@olgas.ioffe.rssi.ru