

## ЭФФЕКТИВНАЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л. В. Беляков, Д. Н. Горячев, О. М. Сресели, И. Д. Ярошецкий

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 14 мая 1993 г. Принята к печати 14 мая 1993 г.)

Исследована электролюминесценция пористого кремния в контакте с некоторыми растворами. Показано, что электролюминесценция наблюдается на границе пористого кремния *n*-типа с сильными окислителями, обладающими двухстадийным механизмом захвата электронов, типа перекиси водорода. Интегральная квантовая эффективность излучения достигает 0.3%, что является, по нашим сведениям, рекордной величиной для электролюминесценции пористого кремния.

### Введение

Люминесценция нового полупроводникового материала — пористого кремния (*por-Si*) широко исследуется в последнее время. Высокий квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) [1, 2] дает надежды на создание высокоэффективных электролюминесцентных приборов. Однако большинство опубликованных работ по электролюминесценции (ЭЛ) *por-Si* и различных выпрямляющих структур на нем отмечают очень низкую эффективность излучения — обычно как «различимого глазом в темноте» с квантовым выходом не более  $10^{-4}\%$  [3–5].

Эффективная ФЛ *por-Si* свидетельствует, в частности, о высоком квантовом выходе излучательной рекомбинации генерируемых светом электронно-дырочных пар в *por-Si*. В случае ЭЛ необходима инжекция неосновных носителей в полупроводник, и поэтому можно полагать, что именно незначительность инжекции неосновных носителей в исследованных структурах является причиной малой эффективности ЭЛ. Другой причиной слабой ЭЛ может быть увеличение доли безызлучательной рекомбинации в структуре при нанесении контактов к *por-Si*.

Известно [6], что растворы некоторых веществ — окислителей способны экстрагировать электроны непосредственно из валентной зоны полупроводников. Для полупроводников *n*-типа это соответствует инжекции неосновных носителей в валентную зону и, следовательно, создает предпосылки для их излучательной рекомбинации с электронами зоны проводимости.

В настоящей работе исследована ЭЛ в *por-Si* в контакте его с растворами некоторых окислителей, получена высокая эффективность ЭЛ и обсуждаются возможные механизмы излучения.

### Эксперимент

Эксперименты по ЭЛ *por-Si* в растворах проводились на пленках *por-Si*, выращенных путем анодирования поверхности *n-Si* (100), легированного фосфором (2 Ом · см), в водно-спиртовом растворе HF при плотности тока 10–15 мА/см<sup>2</sup> и времени электролиза 0.5–10 мин. Во время анодирования образец освещался

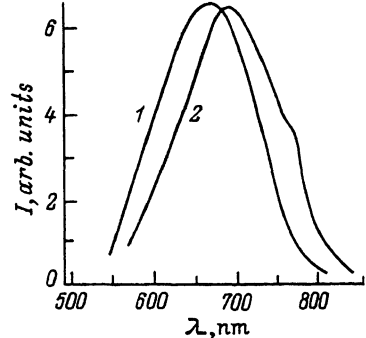


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции *por*-Si при возбуждении светом с длиной волны 0.44 мкм (кривая 1) и электролюминесценции контакта *por*-Si — раствор  $H_2O_2 + H_2SO_4$  при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> (кривая 2).

сфокусированным светом лампы накаливания. Образцы имели, как правило, блестящую поверхность и обладали хорошим сцеплением с подложкой. Омический контакт к подложке создавался напылением алюминия на ее нижнюю шероховатую поверхность.

ЭЛ *por*-Si возбуждалась в растворах сильных окислителей [0.1—0.2 N перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) или персульфата калия ( $K_2S_2O_8$ ) на фоне 1.0 N  $H_2SO_4$ ] при подаче на полупроводник отрицательного напряжения относительно платинового контрэлектрода. ЭЛ наблюдалась при подаче постоянного, импульсного или переменного (синусоидального) напряжения с частотой до 200 Гц. Очевидно, что в последнем случае имело место выпрямление переменного тока за счет диодной характеристики границы полупроводник—электролит.

Измерялись спектры ФЛ и ЭЛ *por*-Si в контакте с различными электролитами, оценивались интегральная эффективность свечения и квантовый выход ЭЛ. В процессе ряда экспериментов с помощью моста переменного тока для электрохимических исследований измерялись емкость и сопротивление перехода *por*-Si—раствор.

### Результаты и их обсуждение

Спектральные характеристики фото- и электролюминесценции полученных слоев представлены на рис. 1. Положение максимумов кривых почти совпадают (пик ЭЛ слегка сдвинут в длинноволновую область), в то же время кривая ЭЛ несколько шире кривой ФЛ. Интегральная интенсивность ЭЛ слабее интенсивности ФЛ примерно в 20—30 раз, а квантовый выход ЭЛ составляет, по нашим оценкам, величину  $(1-3) \cdot 10^{-3}$ , что на несколько порядков превышает известные значения ЭЛ структур на пористом кремнии.

При изучении ЭЛ *por*-Si в контакте с электролитами нами были опробованы многие окислители, но только два из них — перекиси водорода и персульфат калия — обеспечили интенсивную ЭЛ, в то время как очень близкий к ним по

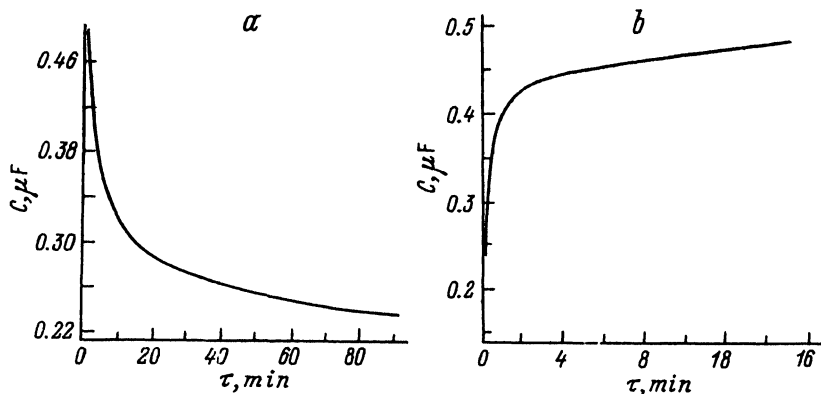
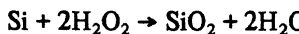


Рис. 2. Зависимость емкости контакта *por*-Si — раствор  $H_2O_2 + H_2SO_4$  от времени (без тока) (а); то же при прохождении тока 30 мА/см<sup>2</sup> (б).

оскисляющей способностью перманганат калия не дал никакой ЭЛ. В работе [7] наблюдалась ЭЛ контакта *por-Si* с раствором персульфата калия, а контакт с другим сильным окислителем —  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  — свет не излучал. Все это свидетельствует об особом механизме взаимодействия первых двух окислителей с *por-Si*.

Процессы, происходящие при электролизе *por-Si* в растворах окислителей и сопровождающиеся ЭЛ, практически не изучены. По нашим наблюдениям, при контакте *por-Si* с сильными окислителями, например с перекисью водорода, уже в отсутствие внешнего напряжения происходит энергичное окисление поверхности кремния с образованием гидратированного оксида кремния



т. е. имеет место переход электронов из *por-Si* на ионы окислителя и восстановление последних. Кинетика этого процесса характеризуется экспоненциальным уменьшением емкости (рис. 2, *a*) и одновременным увеличением сопротивления межфазной границы, что свидетельствует об экранировании поверхности *por-Si* нерастворимым оксидом. Хемилюминесценция при этом не наблюдалась.

При подаче на образец отрицательного смещения, достаточного для протекания тока  $20\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$ , переход электронов в раствор возобновляется и через несколько секунд возникает свечение, видимое в незатемненном помещении. Характерно, что емкость межфазной границы при прохождении тока не только не уменьшается, но резко возрастает, что говорит о растворении уже имевшихся оксидов. В дальнейшем наблюдается лишь небольшой рост емкости, объясняемый, по-видимому, истончением пленки *por-Si* (рис. 2, *b*).

Рассмотрим процессы, происходящие на границе раздела *por-Si* с растворами окислителя с помощью зонной диаграммы контакта полупроводник—электролит (рис. 3). Такая диаграмма обладает рядом особенностей по сравнению с обычной твердотельной [6, 8, 9]. Основными из них являются следующие: энергетические положения незаполненных электронами уровней акцептора (т. е. ионов или молекул окислителя) и соответствующих заполненных уровней существенно различаются; энергетические уровни в растворе сильно флуктуируют во времени и вероятность нахождения уровня при данном значении энергии задается Гауссовой функцией; обмен электроном между твердым телом и частицей в растворе осуществляется без изменения его энергии, т. е. только когда положение флуктуирующего энергетического уровня в растворе совпадает с соответствующей зоной твердого тела. На рис. 3 схематически (без учета изгиба зон в полупроводнике) изображена зонная диаграмма *n-Si* и *por-Si* в предположении одинаковых разрывов зон (для *por-Si*  $E_g \approx 1.9 \text{ эВ}$ ) и положения энергетических уровней в электролите до приведения его в контакт с полупроводником (*a*), в равновесии с ним (*b*) и при некотором пропускном (минус на полупроводнике) смещении на контакте (*c*).

При приведении в контакт полупроводника и электролита начинается переход электронов из зоны проводимости полупроводника на незаполненные уровни окислителя, приводящий к сближению уровней Ферми полупроводника и электролита. В отличие от твердотельного контакта этот процесс сопровождается ионизацией поверхностных атомов кремния. Образовавшиеся атомы кремния взаимодействуют с ионами  $\text{OH}^-$  раствора и в итоге поверхность *por-Si* покрывается плотным слоем сильно гидратированного оксида. Не исключено при этом, что полное равновесие в системе, показанное на рис. 3, *b*, не достигается.

При подаче внешнего прямого смещения энергетические уровни в растворе смещаются вниз, и становится возможным как обратное восстановление оксида кремния, так и восстановление окислителей, находящихся в растворе (рис. 3, *c*).

Принципиальным отличием перекиси водорода и персульфатов от многих других окислителей является двухстадийный механизм их восстановления [10]. Например, для перекиси водорода мы имеем

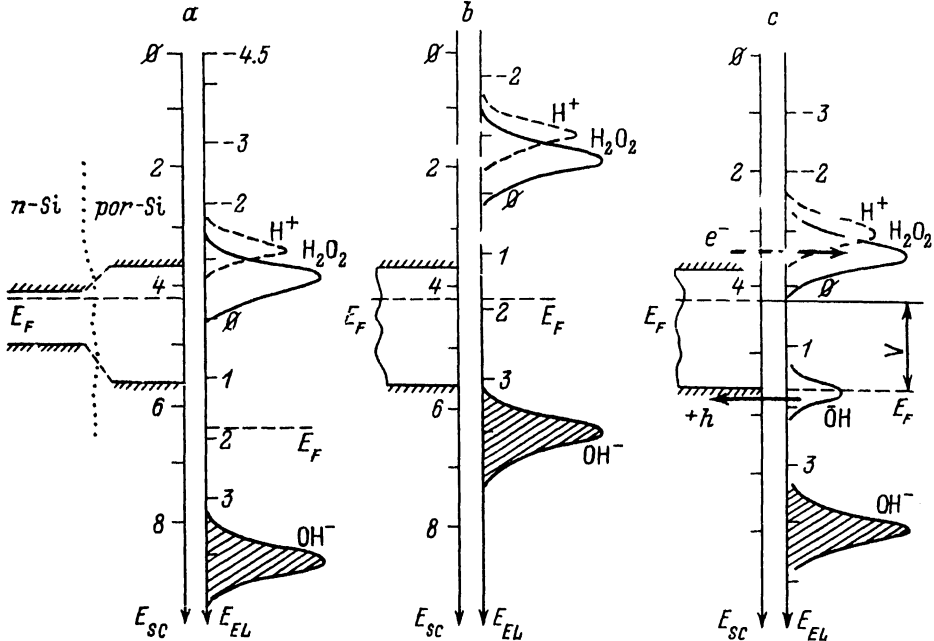


Рис. 3. Схематическое изображение энергетических уровней в полупроводнике и электролите. Энергетические шкалы (эВ): полупроводник — относительно уровня вакуума, электролит — относительно нормального водородного электрода.

1.  $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$ ,
2.  $\text{OH} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$ .

Промежуточный, хотя и весьма короткоживущий, продукт — свободные радикалы  $\text{OH}^-$  — является еще более сильным окислителем, чем перекись водорода. Таким образом, при прохождении тока в растворе помимо акцепторного энергетического уровня  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется второй акцепторный уровень  $\text{OH}^-$ , расположенный ниже первого, как это схематически показано на рис. 3, с. При приложении соответствующего внешнего напряжения  $V$  (минус на полупроводнике) электроны переходят из зоны проводимости на верхний акцепторный уровень, а по мере образования второго уровня начинается инжекция неосновных носителей (дырок) в полупроводник и возникает ЭЛ. Напомним, что величина  $V$  должна быть такой, чтобы был возможен обмен носителями без изменения их энергии.

Косвенным подтверждением такого механизма ЭЛ является тот факт, что при энергичном перемешивании раствора, т. е. при удалении радикалов  $\text{OH}^-$  от границы раздела, ЭЛ пропадает, а при прекращении перемешивания через несколько секунд возникает вновь. Аналогично после каждого выключения и последующего включения тока ЭЛ возникает не сразу, а «разгорается» в течение 5—10 с, т. е. в течение времени, необходимого для образования в растворе некоторой равновесной при данной плотности тока концентрации радикалов  $\text{OH}^-$ .

Наряду с восстановлением ионов окислителя на катоде имеет место альтернативный процесс восстановления ионов водорода за счет электронов зоны проводимости и соответственно выделение газообразного водорода. Этот процесс, безусловно нежелательный с точки зрения квантового выхода, тем не менее оказывается полезным, так как выделяющийся водород химически удаляет с поверхности *por-Si* оксиды кремния. Но, по-видимому, этот же процесс приводит

к постепенному утоншению пленки *por-Si* и в итоге к прекращению ЭЛ. В наших условиях такая деградация образцов иногда наступала уже после 10—20 минут работы, хотя отдельные образцы работали более 1.5 часов.

Преимущество двухстадийных окислителей *por-Si*, судя по всему, состоит именно в образовании энергичного окислителя, инжектирующего дырки в валентную зону *por-Si*. Работы по дальнейшему исследованию инжектирующей способности различных окислителей для *por-Si* *n*-типа продолжаются. Для ЭЛ *por-Si* *p*-типа необходима инжекция электронов в зону проводимости, т. е. необходим не окислитель, а восстановитель (донор), энергетический уровень которого совпадал бы с уровнями зоны проводимости.

Высокая эффективность ЭЛ исследованной системы позволяет сделать вывод об определяющей роли коэффициента инжекции дырок в этом процессе. Можно также сделать вывод, что отношение излучательной и безызлучательной долей рекомбинации электронно-дырочных пар в *por-Si*, контактирующем с электролитом, почти не меняется при переходе от ФЛ к ЭЛ. Этот факт позволяет надеяться на получение интенсивной ЭЛ и твердотельных выпрямляющих структур на *por-Si*.

### Заключение

Получена эффективная ЭЛ выпрямляющего контакта *por-Si* *n*-типа—окисляющий раствор с квантовым выходом до 0.3%, сделан вывод о возможности создания эффективных светодиодов на пористом кремнии при условии получения высоких коэффициентов инжекции неосновных носителей заряда в полупроводник.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (63-02-3669).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, K. Herino, M. Legion, F. Muller, R. Romestain, F. M. Macfarlane. Phys. Rev., B45, 14171 (1992).
- [3] N. Koshida, H. Koyama. Appl. Phys. Lett., 60, 347 (1992).
- [4] F. Namavar, H. P. Maruska, N. M. Kalkhoran. Appl. Phys. Lett., 60, 2514 (1992).
- [5] Z. Chen, G. Bosman, R. Ochoa. Appl. Phys. Lett., 62, 708 (1992).
- [6] Ю. В. Плесков. Фотоэлектродинамика полупроводников, 312. М. (1983).
- [7] P. M. M. Bressers, J. W. J. Knapen, E. A. Meulenkamp, J. J. Kelly. Appl. Phys. Lett., 61, 108 (1992).
- [8] H. Gerischer. Z. Phys. Chem. N. F., 26, 223 (1960); 27, 48 (1961).
- [9] С. Моррисон. Химическая физика поверхности твердого тела, 488. М. (1975).
- [10] R. Memming. J. Electrochem. Soc., 116, 785 (1969).

Редактор В. В. Чалдышев