

©1995 г.

КИНЕТИКА И СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СТРУКТУР ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ-МЕТАЛЛ

*Б.Я.Авербух, А.В.Андреанов, Л.В.Беляков, Д.Н.Горячев,
Д.И.Ковалев, О.М.Сресели, И.Д.Ярошецкий*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 12 сентября 1994 г. Принята к печати 21 сентября 1994 г.)

Проведены исследования временных и спектральных характеристик электролюминесценции структур пористый кремний-химически осажденный металл. В видимом диапазоне обнаружена быстрая электролюминесценция с характерным временем менее 10 нс, а в инфракрасном — медленная с постоянной времени 4 мкс. Спектр электролюминесценции сдвинут по отношению к спектру фотолюминесценции в сторону меньших энергий.

Полученные результаты объясняются участием рекомбинации через поверхностные состояния на контакте пористый кремний-металл, а также неоднородным распределением тока по поверхности контакта.

Введение

Люминесценция пористого кремния интенсивно исследуется в последнее время. Высокий квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) [1] дает надежды на создание высоко эффективных электролюминесцентных приборов. Однако большинство опубликованных работ по электролюминесценции (ЭЛ) различных выпрямляющих структур с твердотельным контактом к пористому слою отмечает очень низкую квантовую эффективность излучения — обычно $\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$. Лучшие результаты получены в [2] — они показывают, что возможно получить квантовую эффективность ЭЛ $\sim 10^{-4}$. В то же время жидкостной контакт с пористым кремнием (por-Si) характеризуется достаточно высокой эффективностью излучения — вплоть до $(1 \div 3) \cdot 10^{-3}$ [3,4], что свидетельствует о значительной инжекции неосновных носителей в por-Si и более эффективной излучательной рекомбинации на контакте. Дополнительную информацию о рекомбинационных свойствах структур может дать исследование кинетики ЭЛ. До настоящего времени кинетика ЭЛ светоизлучающих структур (СИС) на основе por-Si практически не исследовалась, за исключением сообщения [5]. В этой связи

в настоящей работе исследованы временные и спектральные характеристики ЭЛ выпрямляющих структур $\text{Me}/\text{pog-Si}$ с pog-Si n - и p -типа проводимости. Исследовались также вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур как в стационарном, так и в импульсном режиме.

Методика эксперимента

Слои пористого кремния изготавливались путем анодирования p -Si ($4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и n -Si ($2 \div 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) в электролитической ячейке с платиновым контрэлектродом и водно-спиртовым раствором HF в качестве электролита [6]. В обоих случаях использовалась подсветка поверхности полупроводника белым светом. Плотность анодного тока J поддерживалась постоянной во времени и составляла обычно от 5 до $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Длительность электролиза — от 10 до 30 мин. Омический контакт к подложке создавался нанесением алюминия на ее нижнюю шероховатую поверхность. Верхний полупрозрачный контакт к pog-Si получался химическим или электрохимическим осаждением различных металлов, или их вакуумным напылением.

ЭЛ исследуемых структур возбуждалась импульсами тока длительностью t_p , от 15 нс до 2 мкс с частотой повторения 2 кГц. Для записи спектров ЭЛ использовались стробируемая система счета фотонов на базе охлаждаемых ФЭУ-83 и ФЭУ-79, а также монохроматор МДР-23. Использование задержки стробирующего импульса относительно импульса тока позволяло записывать спектры ЭЛ с разрешением во времени. Длительность стробирующего импульса в опытах по ЭЛ составляла $0.5 \div 2 \text{ мкс}$.

ФЛ возбуждалась излучением N_2 -лазера с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ нм}$, длительностью импульса 10 нс, частотой повторения 100 Гц. Регистрировались время-разрешенные спектры ФЛ с разрешением 20 нс, а также квазистационарные спектры ФЛ (при длительности стробирующего импульса 1 мс). Кинетика ЭЛ регистрировалась в реальном масштабе времени с использованием ФЭУ, работающего в одноэлектронном режиме, и многоканального амплитудного анализатора АМА-ОЗФ. Применение схемы время-амплитудного преобразования на входе АМА-ОЗФ позволяло перейти от временного анализа к амплитудному. Временное разрешение системы составляло $\sim 5 \text{ нс}$ и было ограничено временем нарастания одноэлектронного импульса ФЭУ-79. Использование данной техники давало возможность работать с чрезвычайно слабыми световыми потоками и исключало влияние деградации светоизлучающих структур на результаты измерений кинетики ЭЛ.

Экспериментальные результаты

Из всех исследованных структур наибольшей интенсивностью ЭЛ обладали структуры, изготовленные на тонких (порядка 1 мкм) слоях pog-Si , как n -, так и p -типа проводимости путем химического осаждения металла. Использовалось осаждение, основанное на реакции замещения поверхностных атомов кремния на атомы того или иного металла. Такой метод в принципе отличается от вакуумного или гальванического осаждения тем, что атомы металла ложатся на открытую поверхность кремния, а не на поверхность, обычно модифицированную атомами водорода, кислорода и др., что обеспечивает более тесный контакт металл-полупроводник. Кроме того, химически осажденный металл имеет возможность располагаться на внутренней развитой

поверхности pog-Si в отличие от случая вакуумного напыления. При этом различие в проводимости отдельных участков pog-Si и подложки не столь существенно для нанесения металла, как при гальваническом осаждении.

В результате полученные структуры представляют собой тесный контакт металл- pog-Si с существенно увеличенной площадью и, по-видимому, дендритообразной структурой металлического слоя.

Интегральная квантовая эффективность ЭЛ этих структур, измеренная при помощи ФЭУ с красной границей около 1.2 мкм, выше 10^{-6} , что превышает типичные значения эффективности структур pog-Si -напыленный металл.

1. *Вольт-амперные характеристики.* Исследованные структуры обладают отчетливыми выпрямляющими свойствами. Коэффициент выпрямления при 1 В стационарного смещения составляет величину $200 \div 500$ и $500 \div 1000$ в случае подложек n - и p -типа проводимости соответственно. Стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) типичны для неидеальных диодов с большим последовательным сопротивлением. Коэффициент неидеальности в структурах, полученных химическим осаждением контакта, в 2 раза меньше, чем в структурах, полученных другими методами, и составляет 2.0 ± 0.5 , что связано с отмеченными выше особенностями этих структур. Последовательное сопротивление достигает нескольких кОм, а эффективная высота барьера лежит в пределах $0.7 \div 0.9$ эВ. ВАХ, измеренные в импульсном режиме (длительность импульсов $0.1 \div 1$ мкс), сильно отличаются от стационарных, неэкспоненциальны, характеризуются большими токами, но сохраняют выпрямляющий характер, хотя и со значительно меньшим коэффициентом выпрямления.

2. *Спектры электролюминесценции и ее кинетика.* ЭЛ на всех структурах наблюдалась при приложении прямого смещения, а в случае подложек n -типа проводимости и при приложении обратного смещения, но на порядок более слабая по интенсивности при прочих равных условиях. На рис. 1 изображены спектры ЭЛ структур n -типа проводимости при прямом (кривая 1) и обратном (кривая 2) смещениях, а также структур p -типа проводимости при прямом смещении (кривая 3). Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр квазистационарной ФЛ таких структур (кривая 4). Обращает на себя внимание тот факт, что спектры ЭЛ при прямом смещении сдвинуты в инфракрасную (ИК) область, а в области, где ФЛ имеет максимум, наблюдается плечо ЭЛ, относительный вклад которого возрастает при увеличении плотности тока. Необходимо отметить, что в структурах с жидкостным контактом спектр ЭЛ довольно близок к спектру ФЛ [6].

Характерной особенностью ЭЛ является существование задержки начала эмиссии света на время T_d относительно переднего фронта возбуждающего токового импульса (рис. 2). Эта задержка составляет ~ 180 нс для структур n -типа и ~ 200 нс для структур p -типа проводимости. Видно также существование некоторого «мертвого» времени, являющегося частью T_d , когда во внешней цепи ток уже не протекает, а эмиссия света еще не началась.

Кинетика ЭЛ в области спектра 4000–8000 Å имеет чрезвычайно быстрый характер. Времена нарастания и спада импульса ЭЛ равны между собой и не превышают 10 нс в случае структур n -типа проводимости (рис. 3). На рис. 3 показана форма импульсов ЭЛ, измеренная

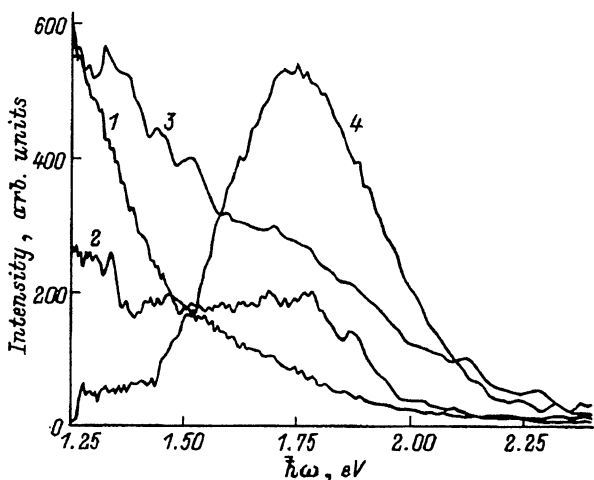


Рис. 1. Спектры люминесценции светоизлучающих структур на основе пористого кремния с твердотельным контактом к пористому слою. 1 — ЭЛ, СИС на *n*-кремнии, прямое смещение, $J = 0.5 \text{ A/cm}^2$, $t_p = 2 \text{ мкс}$. 2 — ЭЛ, СИС на *n*-кремнии, обратное смещение, $J = 0.5 \text{ A/cm}^2$, $t_p = 2 \text{ мкс}$. 3 — ЭЛ, СИС на *p*-кремнии, прямое смещение, $J = 0.5 \text{ A/cm}^2$, $t_p = 2 \text{ мкс}$. 4 — спектр квазистационарной ФЛ структур на пористом кремнии, $\lambda_{ex} = 337 \text{ нм}$, плотность мощности возбуждения $P_{ex} = 1 \text{ Вт/см}^2$.

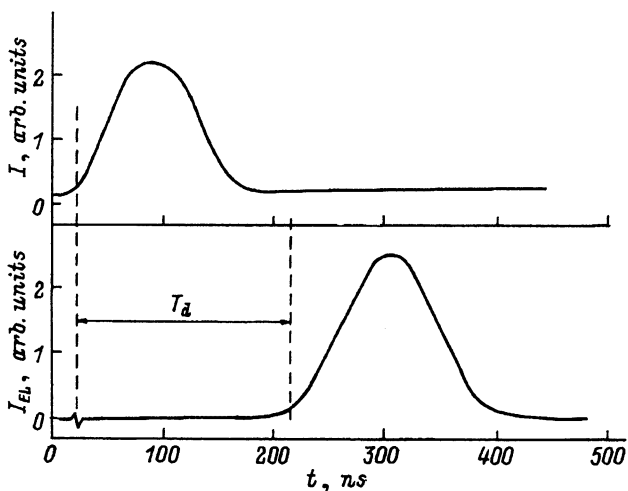


Рис. 2. Временная развертка импульса тока (I) и импульса ЭЛ (I_{EL}). Прямое смещение, $J = 0.5 \text{ A/cm}^2$, длина волны ЭЛ — 6900 \AA . СИС на основе *por-Si n*-типа проводимости.

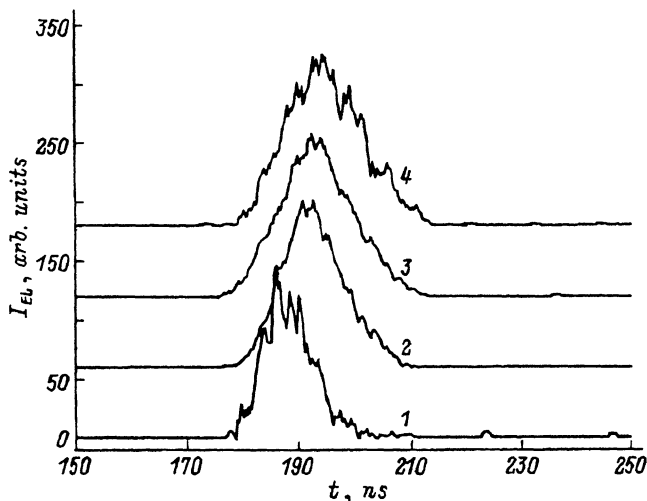


Рис. 3. Форма импульса ЭЛ I_{EL} на длинах волн λ , Å: 1 — 4200, 2 — 5500, 3 — 6900, 4 — 8000. СИС на *por-Si* *n*-типа проводимости, $J = 0.5 \text{ A/cm}^2$. Длительность токового импульса — 15 нс. Нулевой момент времени соответствует началу токового импульса.

на нескольких длинах волн, при возбуждении импульсами прямого тока длительностью 15 нс. Можно видеть некоторую дисперсию времен нарастания и спада быстрой ЭЛ по спектру в диапазоне 4000–8000 Å.

Для структур на *p*-кремнии эти времена несколько больше и составляют величины порядка 70 ÷ 80 нс.

Увеличение длительности токовых импульсов приводит к такому же увеличению длительности импульсов ЭЛ, однако мертвое время при этом не изменяется. При подаче группы импульсов тока временная за-

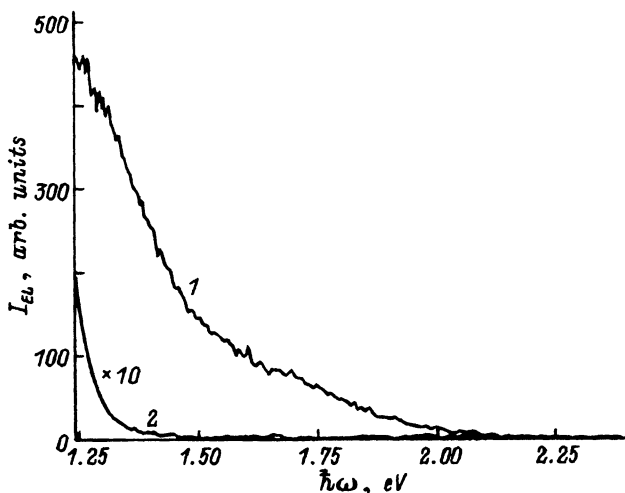


Рис. 4. Спектры ЭЛ I_{EL} с временным разрешением. СИС на *por-Si* *n*-типа проводимости, $J = 0.5 \text{ A/cm}^2$, $t_p = 2 \text{ мкс}$, прямое смещение. Длительность стробирующего импульса — 1.5 мкс. Задержка между импульсом тока и стробирующим импульсом, мкс: 1 — 0, 2 — 5.

держка между импульсами ЭЛ точно соответствует интервалу между импульсами тока.

Необходимо отметить, что в ИК области спектра наряду с быстрой компонентой ЭЛ нами наблюдалась также медленная компонента, значительно более слабая по амплитуде (примерно в 10 раз на длине волны $\lambda_{EL} = 1.05 \text{ мкм}$) и имеющая характерное время $\sim 4 \text{ мкс}$. Это отчетливо проявляется во время-разрешенных спектрах ЭЛ (рис. 4), в которых можно видеть сильное смещение спектра люминесценции в ИК область при больших временах задержки. Наблюдаемая спектрально-временная трансформация электролюминесценции в некоторой степени аналогична обнаруженной в [7] спектрально-временной трансформации фотолюминесценции.

Люкс-амперная характеристика электролюминесценции, как измеренная на разных длинах волн, так и интегральная, показывает сверхлинейную зависимость ЭЛ от величины тока через СИС, приближающуюся к квадратичной в видимой области спектра.

Обсуждение результатов

Полученные результаты можно объяснить в рамках модели, предполагающей, что исследованные структуры представляют собой высокоомный тонкий слой широкозонного полупроводника (рог-Si), расположенный между двумя переходами: внешним, контактом Шоттки металл-полупроводник, и внутренним, гетерограницей рог-Si-кристаллический кремний (с-Si). На рис. 5 схематически изображен пример такой структуры на подложке *n*-типа проводимости. При этом ширина запрещенной зоны рог-Si предполагалась равной $1.7 \div 1.8 \text{ эВ}$, а разрывы зон взяты 0.2 и 0.5 эВ для зоны проводимости и валентной зоны соответственно. Предполагается также наличие небольшого запирающего изгиба зон на гетерогранице, что подтверждается возникновением фотоэдс при зондировании этой области узким пучком света по сколу аналогичной структуры [8].

Для возникновения ЭЛ в высокоомном пористом слое нужно обеспечить протекание основных носителей заряда и инжекцию неосновных, а также пространственное совмещение носителей обоих знаков с последующей рекомбинацией. Мы предполагаем, что при прямом смещении инжектированные из металла дырки (рассматривается структура на

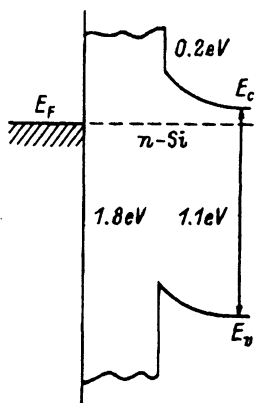


Рис. 5. Схематическая зонная диаграмма СИС на основе пористого кремния *n*-типа проводимости.

рог-Si n -типа проводимости) частично захватываются вблизи поверхности на поверхностные состояния на границе металл-пористый кремний. Некоторая часть инжектированных дырок проникает в микрокристаллиты пористого кремния.

Надо отметить, что коэффициент инжекции дырок из металла в полупроводник в нашем случае может быть достаточно велик благодаря неоднородному распределению плотности тока в СИС. Увеличение локальной плотности тока может быть обусловлено двумя причинами: наличием микрокристаллитов и неоднородным распределением металла на их поверхности (образования типа острий, дендритов). Высокие локальные плотности тока могут вызвать локальное повышение коэффициента инжекции неосновных носителей, так как коэффициент инжекции в диодах Шоттки существенно зависит от плотности тока [9].

Это подтверждается и сверхлинейной зависимостью интенсивности ЭЛ от тока.

Основные носители, инжектированные электрическим полем через гетеропереход, переносятся полем или диффузионно сквозь рог-Si. Рекомбинация происходит вблизи границы раздела металл-рог-Si и часть ее может быть излучательной. При этом имеет место также рекомбинация и в микрокристаллитах рог-Si.

Такая модель объясняет различие в спектрах фото- и электролюминесценции исследованных образцов. При ФЛ светом накачки возбуждается весь объем рог-Si, и излучательная рекомбинация определяется кристаллитами и уровнями, связанными с поверхностью; рекомбинация в кристаллитах обеспечивает быструю коротковолновую ФЛ, а состояния на границе раздела кристаллит-оксид (или гидрид) — красную полосу ФЛ [10]. Если предположить, что основная часть рекомбинации при протекании тока происходит на границе раздела металл-рог-Si через широкий спектр поверхностных состояний, то естественен сдвиг спектра ЭЛ в длинноволновую сторону относительно спектра ФЛ. При этом рекомбинация, характерная для красной полосы ФЛ, существенно слабее проявляется в ЭЛ из-за небольшого количества неосновных носителей, проникающих в глубь рог-Si. Быстрый характер ЭЛ в области $4000 \div 8000 \text{ \AA}$, вероятно, обусловлен тем, что время жизни неравновесных носителей в этих условиях контролируется безызлучательными процессами.

Природа медленной ИК электролюминесценции с характерным временем 4 мкс в настоящее время не до конца понятна, и для выяснения необходимы дальнейшие исследования.

Пространственное разделение носителей заряда в СИС влияет и на возникновение задержки между импульсами тока и ЭЛ. Ранее такая задержка наблюдалась в [5] и объяснялась авторами энергетической перестройкой СИС и подавлением люминесценции в течение всего времени T_d из-за доминирования безызлучательной рекомбинации. Задержка известна и в обычных светодиодах и связывается, как правило, с зарядкой барьерной емкости структуры [11]. При этом считается естественным, что по окончании токового импульса инжекция носителей прекращается и начинается спад эмиссии света. Наши эксперименты с короткими импульсами тока не могут быть объяснены в полной мере зарядкой емкости СИС. Наличие мертвого времени наводит на мысль о вкладе в T_d относительно медленного амбиполярного диффузионного транспорта носителей к центрам рекомбинации. Этот вопрос также требует дальнейшего исследования.

Заключение

Исследованы спектрально-временные свойства электролюминесценции светоизлучающих структур на основе контакта пористого кремния с химически осажденным металлом. Показано, что электролюминесценция таких структур в диапазоне $4000 \div 8000 \text{ \AA}$ может иметь время нарастания и спада не больше 10 нс. Спектр электролюминесценции смещен в длинноволновую область по отношению к спектру фотолюминесценции.

Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены преобладанием рекомбинации с участием поверхностных состояний на контакте por-Si/Me , а также локально высокими плотностями тока в данной системе. Обнаружена ИК полоса электролюминесценции с характерным временем 4 мкс.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (N 93-02-3669).

Список литературы

- [1] J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, K. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain. *Phys. Rev. B*, **45**, 14171 (1992).
- [2] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2700 (1993).
- [3] L.T. Canham, M.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox, L. Taylor. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2563 (1992).
- [4] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1815 (1993).
- [5] Wang Jian, Zhang Fu-Long, Wang Wen-Cheng, Zheng Jia-Biao, Hou Xiao-Yuan, Wang Xun. *J. Appl. Phys.*, **75**, 1070 (1994).
- [6] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1371 (1993).
- [7] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, В.Б. Шуман, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 136 (1993).
- [8] N.J. Pulsford, G.L.J.A. Rikken, Y.A.R.R. Kessener, E.J. Lous, A.H.J. Venhuizen. *J. Appl. Phys.*, **75**, 635 (1994).
- [9] D.L. Scharfetter. *Sol. St. Electron.*, **8**, 229 (1965).
- [10] F. Koch. *MRS Proc.*, **298**, 319 (1993).
- [11] А.Г. Дмитриев, Б.В. Царенков. *ФТП*, **5**, 1494 (1971).

Редактор Л.В. Шаронова

Kinetics and spectral distribution of electroluminescence of porous silicon/metal structures

*B. Ya. Averboukh, A. V. Andrianov, L. V. Beljakov, D. N. Gorjachev,
D. I. Kovalev, O. M. Sreseli, I. D. Yaroshetski*

A. F. Ioffe Pisicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Ptersburg, Russia

Electroluminescence (EL) of porous silicon/metal structures was investigated. Attention was paid to spectral and time properties of EL. It was found out the time of both the rise and the decay of EL under pulse excitation was larger than 10 ns within the range of 4000÷8000 Å. The slow infrared EL (characteristic time of 4 μs) was observed too. Quantum efficiency of EL was better than 10⁻⁶. The EL spectrum was found out to be shifted to the low energy range in relation to the photoluminescence spectrum. Properties of EL were explained in terms of recombination in a porous silicon/metal contact through the surface state and a fairly inhomogeneous distribution of the current across the contact surface.
