

Механизмы переноса и инъекции носителей в пористый кремний при его электролюминесценции в электролитах

© Д.Н. Горячев, Г. Полисский*, О.М. Сресели[†]

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

* Мюнхенский технический университет,
E-16, D-85747 Гархинг, Германия

(Получена 20 сентября 1999 г. Принята к печати 23 сентября 1999 г.)

Предложена модель, описывающая перенос и инъекцию носителей в гетерофазной системе (кремниевая подложка)/(кремниевые нанокристаллиты)/(электролит) при возбуждении электролюминесценции. Основная часть тока проходит из электролита непосредственно в подложку, минуя нанокристаллиты. Электрохимические процессы на границе подложки и электролита порождают электроактивные частицы, инжектирующие один или оба вида носителей соответственно в макро- и нанокристаллиты. При биполярной инъекции нанокристаллиты играют роль катализатора в экзотермических реакциях обмена зарядами между электроактивными частицами, несущими противоположные заряды. При этом частицы передают нанокристаллитам энергию, накопленную ими при их образовании. Часть этой энергии освобождается путем радиационной рекомбинации. Возникает эффективная видимая электролюминесценция, слабо зависящая от степени легирования и типа проводимости исходного кремния.

Введение

Пористый кремний (*por-Si*) известен уже более 40 лет [1], но интенсивное изучение его уникальных свойств началось сравнительно недавно, лишь после обнаружения фотолюминесценции *por-Si* в видимом диапазоне спектра и объяснения этого явления как квантово-размерного эффекта в кремниевых нанокристаллитах [2,3]. Почти сразу же была обнаружена столь же интенсивная красно-оранжевая электролюминесценция (ЭЛ) *por-Si* в водных растворах электролитов [4,5]. В то же время, несмотря на многочисленные попытки создания твердотельных электролюминесцентных структур на основе *por-Si*, их эффективность оказывалась на несколько порядков ниже [6,7]. Практически не разрешена эта проблема и в настоящее время. Вплоть до последних лет не публиковались работы, рассматривающие причины феноменально большой (до 1%) интенсивности ЭЛ *por-Si* в контакте с растворами электролитов.

Известны два вида ЭЛ *por-Si* в растворах: катодная и анодная ЭЛ. Они различаются направлением протекания тока через систему, состоящую из рабочего электрода (кремниевой подложки и слоя *por-Si*), электролита и контрэлектрода, обычно платинового. Соответственно на рабочий электрод подается отрицательное или положительное смещение от внешнего источника тока.

Обнаружение и изучение катодной ЭЛ *por-Si* явилось логическим продолжением начавшихся в 60-е годы исследований катодной ЭЛ ряда объемных широкозонных полупроводников в контакте с растворами сильных окислителей [8]. В [9] Моррисон показал возможность инъекции дырок из подобного электролита в объемный кремний, а начиная с 1992 г. появились публикации по видимой интенсивной катодной ЭЛ *por-Si* в контакте с

электролитами [5,10,11]. Анодная ЭЛ *por-Si* в видимой области спектра впервые наблюдалась, по-видимому, также в 1960 г. [12], но интенсивное ее изучение началось после появления работы [4].

В настоящее время можно считать общепризнанными представления о том, что за возникновение видимого излучения в *por-Si*, или по крайней мере красно-оранжевой его части, ответственны нанокристаллиты, преобладающие размеры которых не превышают 5 нм и эффективная запрещенная зона которых расширена вследствие квантово-размерного эффекта до $2 \div 3$ эВ [13]. Такое объяснение является общим как для фотолюминесценции, так и для анодной и катодной ЭЛ [14–18]. При этом остается открытым вопрос о механизмах доставки носителей к нанокристаллитам в электролитической системе. Проблема эта весьма важна, так как она непосредственно связана с эффективностью ЭЛ *por-Si*. По аналогии с хорошо изученной ЭЛ объемных широкозонных полупроводников, контактирующих с электролитами, во многих работах принимается, что один из видов носителей доставляется к нанокристаллитам путем их дрейфа из кремниевой подложки, в то время как другой вид носителей инжектируется в них из электролита, т. е. со стороны контрэлектрода [16–18]. Однако, как это было показано в [19,20], такой подход не может быть оправдан из-за весьма специфических свойств *por-Si*.

В работах [19] и [20] впервые были предложены и детально проанализированы механизмы биполярной инъекции носителей из электролита в нанокристаллиты соответственно для катодных и анодных процессов ЭЛ *por-Si*. Было показано также, что предложенные схемы инъекции хорошо объясняют многие известные свойства ЭЛ.

В настоящей работе приводится обобщенная схема инъекции носителей в нанокристаллиты как для катодных, так и для анодных процессов электролитиче-

[†] Fax: (812) 2471017

E-mail: Olga.Sreseli@pop.ioffe.rssi.ru

ской ЭЛ. Рассмотрен энергетический обмен в таких процессах. С точки зрения биполярной инжекции носителей рассматриваются как известные, так и новые экспериментальные данные по ЭЛ структур Si/Si-нанокристаллиты/электролит.

Особенности транспортных механизмов в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит

Малые размеры нанокристаллитов вызывают не только уширение в них запрещенной зоны, но и обуславливают высокое электрическое сопротивление слоя *por*-Si независимо от типа проводимости и концентрации носителей зарядов в исходной кремниевой подложке. Изолирующие свойства пленок *por*-Si хорошо известны [21]. По данным [22,23], сопротивление нанокристаллитов может на 6–8 порядков превышать сопротивление исходного кремния. Прямые измерения на свободных пленках *por*-Si дают значения удельного сопротивления около $10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при дрейфовых подвижностях электронов и дырок порядка 10^{-1} и $10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно, что характерно для материалов с неупорядоченной структурой [24]. Кроме того, перенос зарядов между подложкой и нанокристаллитами в значительной мере блокируется электростатическим барьером, существующим на этой границе [25]. Наконец, нельзя не признать, что в *por*-Si может существовать немалое число нанокристаллитов, потерявших электрическую связь с подложкой, отделенных от нее окисдными пленками. Известно, что *por*-Si может содержать до 40% оксида кремния [26].

Сложный характер протекания тока через слои *por*-Si подтверждается и многочисленными измерениями вольт-амперных характеристик твердотельных структур на *por*-Si (см., например, [27]). Коэффициенты неидеальности этих характеристик для диодов Шоттки составляют, как правило, двузначную величину [28]. В совокупности с вышеупомянутыми особенностями строения *por*-Si это свидетельствует о том, что механизмы протекания тока в этих структурах больше напоминают токи в диэлектриках, чем в полупроводниках. Для объяснения сквозного тока через слои *por*-Si обычно привлекают либо туннелирование носителей сквозь окисдные оболочки нанокристаллитов [29], либо транспорт по локализованным уровням — ловушкам носителей заряда [30].

В отличие от твердотельных систем, сопротивление слоев *por*-Si, пропитанных самыми различными электролитами (их удельное сопротивление обычно не превышает $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), на несколько порядков меньше сопротивления сухого слоя, несмотря на известную гидрофобность структур *por*-Si [31,32]. Использование гидрофильных добавок к электролиту (например, ацетона) снижает сопротивление *por*-Si еще более — до величин порядка $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, характерных для гладкой поверхности кремния. Эти результаты свидетельствуют о том, что электролит пропитывает слой *por*-Si практически на всю

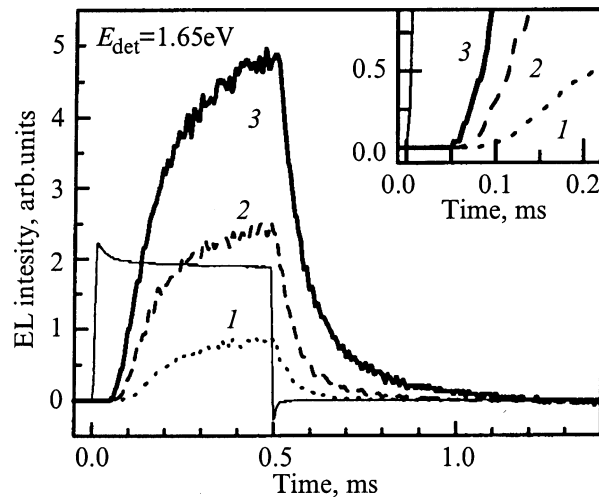


Рис. 1. Кинетика изменения импульса катодной ЭЛ (EL) с энергией фотонов $E_{\text{det}} = 1.65 \text{ эВ}$ при различных плотностях тока, mA/cm^2 : 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60. Импульс тока показан тонкой линией. На вставке — зависимость "мертвого" времени от плотности тока в более крупном масштабе.

его глубину и эффективно шунтирует высокоомные нанокристаллиты. Естественно предположить, что основная часть тока проходит через электролит в кремниевую подложку, минуя нанокристаллиты, и, следовательно, не участвует в инжекции носителей в нанокристаллиты (так называемый байпасный ток, *bypass current*).

При импульсных исследованиях катодной ЭЛ была обнаружена значительная задержка между началом импульса тока и возникновением ЭЛ (рис. 1) [33]. Величина этого "мертвого" времени зависит от плотности тока и составляет доли миллисекунд (см. вставку на рис. 1). Этот эффект является серьезным доказательством того, что по крайней мере часть тока протекает мимо нанокристаллитов.

В [32] была впервые высказана идея о том, что именно байпасный ток обеспечивает генерацию электроактивных веществ, которые затем одновременно инжектируют в нанокристаллиты и электроны, и дырки. Эта концепция биполярной инжекции носителей из электролита была впоследствии развита для различных частных случаев ЭЛ *por*-Si в работах [19,20]. Обобщая результаты этих работ, можно сформулировать общие закономерности переноса зарядов в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит.

Под воздействием байпасного тока на межфазной границе электролита с поверхностью кремниевой подложки и электрически связанных с ней неквадратно-размерных макрокристаллитов протекает ряд электрохимических и сопутствующих им вторичных химических процессов, генерирующих электроактивные частицы, обладающие ярко выраженными донорными и акцепторными свойствами. Необходимые для поддержания этих реакций носители зарядов поступают непосредственно из объема кремниевой подложки.

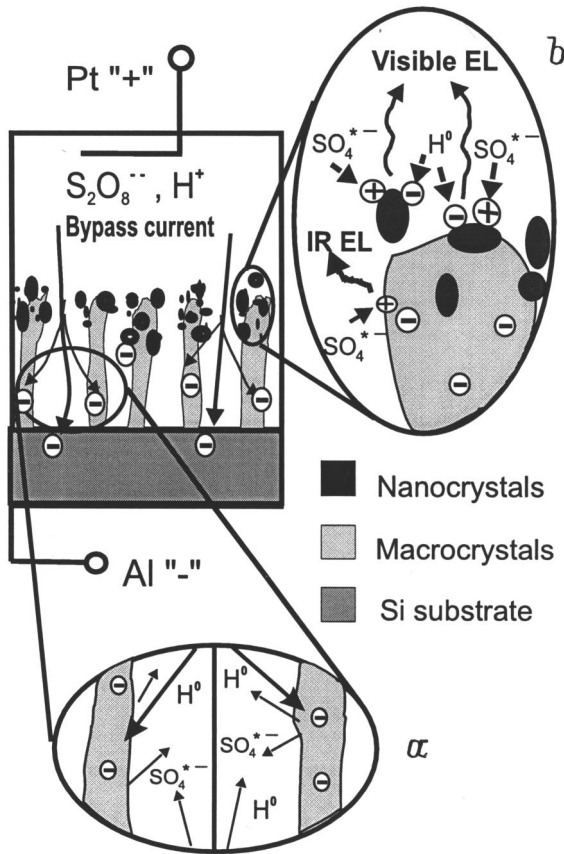


Рис. 2. Схематическое изображение процессов, происходящих при протекании тока в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит. Пояснения в тексте.

Эти частицы являются неустойчивыми, короткоживущими образованиями. Тем не менее, в процессе электролиза в непосредственной близости от нанокристаллитов устанавливается определенная квазиравновесная концентрация электроактивных частиц. Они несут электрические заряды противоположных знаков, но вероятность их взаимодействия друг с другом непосредственно в растворе невелика [34]. Значительно больше вероятность обмена их зарядами с участием поверхности твердого тела [35], в частности поверхности нанокристаллитов *por*-Si. Диффундируя в электролите, электроактивные частицы достигают поверхности нанокристаллитов и эффективно обмениваются своими зарядами, инжектируя при этом в нанокристаллиты носители обоих знаков. При этом сохраняется электрическая нейтральность нанокристаллитов даже в том случае, когда они не имеют электрической связи с подложкой.

В [19] и [20] детально показано, какие именно реакции происходят на границе электролита с кремниевой подложкой при катодном и анодном включении *por*-Si, и идентифицированы электроактивные частицы, которые обеспечивают биполярную инжекцию носителей в нанокристаллиты. Напомним, что в случае катодной ЭЛ (с персульфатным электролитом) — это свободные атомы водорода (доноры) и ионы-радикалы $(SO_4)^{\bullet-}$ (ак-

цепторы), а в анодных процессах — это соответственно свободные атомы водорода и кислорода.

На рис. 2 на примере катодной ЭЛ схематически изображены процессы, ответственные за возникновение ЭЛ. Байпасный ток нарабатывает ионы-радикалы $(SO_4)^{\bullet-}$ (акцепторы) и свободные атомы водорода H^0 (доноры), как это показано в овале *a*. В результате инжекции носителей в кристаллиты возникает ЭЛ (EL) (овал *b* на рис. 2). Аналогично выглядит схема процессов, протекающих при анодной ЭЛ.

Основные энергетические уровни в кремнии и в электролите (в отсутствие контакта между ними) показаны на рис. 3. На правой шкале показано положение зон проводимости и валентных зон для объемного кремния *c*-Si и *por*-Si. Эти данные приводятся в соответствии со средством кремния к электрону и разрывами зон между кремнием и *por*-Si [36]. Стандартные потенциалы электрохимических реакций (φ_0) приведены на левой шкале. Относительно уровня электронов в вакууме эти величины определяются как $\varphi_v = 4.5 \text{ В} + \varphi_0$ [37].

Реакции обмена зарядами между электроактивными частицами являются экзотермическими. Величина выделяющейся при этом энергии определяется разностью соответствующих электрохимических потенциалов, участвующих в обмене частиц. Эта величина зависит также от концентрации частиц в растворе и может достигать 3 ÷ 4 эВ и более (см. рис. 3). Таким образом, инжектируемые носители сообщают нанокристаллитам энергию, заметно превышающую ширину их запрещенной зоны. Часть этой энергии расходуется на излучательную рекомбинацию носителей и служит источником видимой ЭЛ. Следовательно, энергетическим источником ЭЛ является энергия, полученная электроактивными частицами при их образовании под действием байпасного тока.

Далее приводятся экспериментальные данные, подтверждающие инжекционный механизм переноса заря-

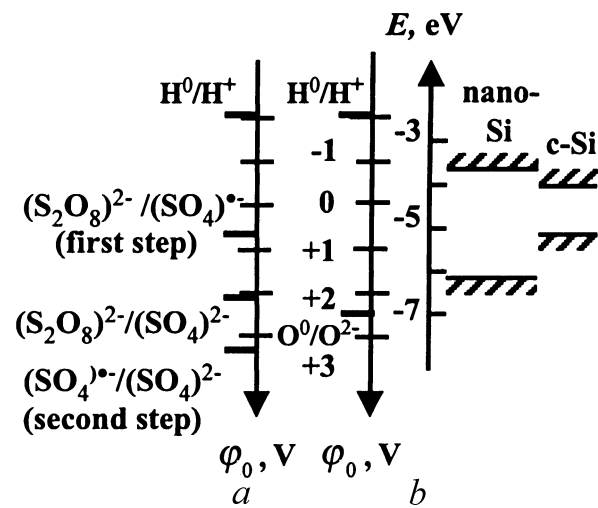


Рис. 3. Основные энергетические уровни в кремнии и в *por*-Si (справа) и стандартные потенциалы электрохимических реакций катодного (*a*) и анодного (*b*) процессов в электролите (слева) в отсутствие межфазного контакта.

дов в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит, и объясняются результаты ряда экспериментов с позиций предлагаемой концепции.

Обсуждение результатов экспериментов

Из предлагаемой схемы процесса следует, что перенос носителей тока в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит имеет ионный, а не электронный характер. Это объясняет большие времена запаздывания начала ЭЛ относительно импульса тока (рис. 1), так как возникновение ЭЛ обусловлено накоплением достаточной концентрации электроактивных частиц, а также временем их диффузии к нанокристаллитам [19].

Механизм накопления электроактивных частиц объясняет и зависимость времени запаздывания импульса ЭЛ от плотности тока (см. вставку на рис. 1). Чем больше ток, тем быстрее накапливается необходимая концентрация частиц и раньше возникает ЭЛ.

В [38,39] было показано, что наряду с видимым свечением в спектре катодной ЭЛ присутствует также инфракрасное (ИК) излучение (рис. 4), причем время задержки ИК ЭЛ меньше, чем в случае видимой ЭЛ (см. вставку на рис. 4). ИК полоса ЭЛ является результатом излучательной рекомбинации инжектированных дырок с электронами, поступающими из подложки и электрически связанных с ней макрокристаллитов. Для возбуждения ИК ЭЛ не требуется генерации и накопления атомарного водорода (инжектирующего электроны из электролита); она возникает после накопления нужной концентрации ионов $(\text{SO}_4)^{\bullet-}$, инжектирующих дырки (см. овал *b* на

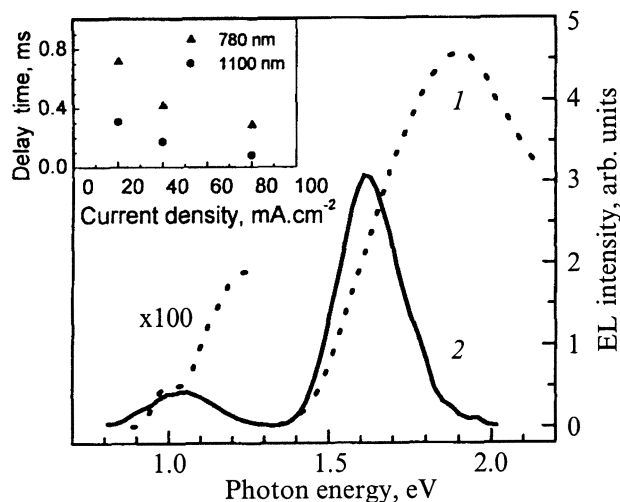


Рис. 4. Две полосы спектров (видимая и ИК) катодной ЭЛ (EL) в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит. 1 — спектр ЭЛ образца, приготовленного по обычной методике (анодирование с освещением белым светом); 2 — образец приготовлен по методике [39] (спектр с хорошо выраженной ИК полосой). На вставке — времена задержки начала ЭЛ обеих полос при разных плотностях тока. Частота повторения импульсов $f = 11$ Гц, длительность импульса $\tau_p = 2$ мс.

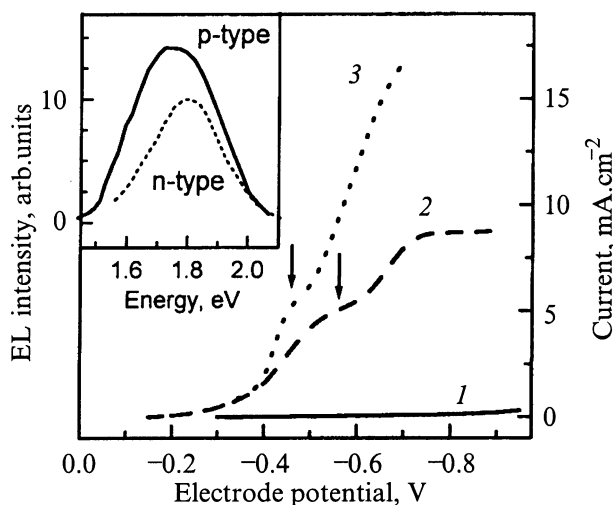


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые для системы *p*-Si/Si-нанокристаллиты/электролит (с добавкой 50% ацетона): 1 — в темноте, 2 — со слабой ИК подсветкой, 3 — с более сильной ИК подсветкой. Электродные потенциалы измерены относительно нормального каломельного электрода (SCE). Стрелками показано начало видимой ЭЛ. На вставке — спектры ЭЛ для *por*-Si, выращенного на подложках *n*- и *p*-типа проводимости.

рис. 2). Поэтому задержки между началом импульса тока и появлением ИК ЭЛ меньше, чем в случае видимой ЭЛ. На вставке к рис. 4 видно уменьшение задержки ЭЛ с увеличением плотности тока для видимой и ИК ЭЛ. Нелинейный характер этих зависимостей обусловлен диффузионными ограничениями скорости образования ионов-радикалов в растворе.

Эффективная ЭЛ *por*-Si наблюдается и в том случае, когда носители зарядов в кремниевой подложке, обеспечивающие протекание байпасного тока, являются неосновными носителями. Это имеет место, например, в случае катодной ЭЛ *por*-Si, выращенного на подложке *p*-типа проводимости. Необходимо лишь повысить концентрацию неосновных носителей в Si-подложке, например, за счет ее подсветки [19,40,41]. При этом как поляризационные кривые, так и спектр ЭЛ оказываются похожими на соответствующие зависимости для подложек *n*-типа проводимости (рис. 5).

Предлагаемая модель переноса носителей хорошо объясняет сходство спектров ЭЛ слоев *por*-Si на подложках разного типа проводимости (см. вставку на рис. 5). Благодаря универсальному характеру транспортных механизмов форма и интенсивность спектров определяются в первую очередь распределением размеров кристаллитов и в значительно меньшей степени составом электролита, плотностью тока и другими факторами.

Четкое соответствие между моментом возникновения видимого свечения и началом выделения газообразного водорода в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит при катодном смещении показано в [32]. Это можно видеть также на рис. 5 — перегиб поляризационных

кривых, вызванный включением реакции образования водорода, совпадает с началом видимой ЭЛ, отмеченным стрелками. Эти наблюдения подтверждают механизм биполярной инъекции, которая непосредственно связана с образованием свободных атомов водорода.

Характерной особенностью спектров катодной ЭЛ является значительное обратимое "голубое" смещение спектрального максимума при изменениях напряжения, приложенного к электролитической ячейке [16]. Результаты наших экспериментов показывают, что подобные эффекты наблюдаются и при изменении амплитуды импульсного тока, возбуждающего ЭЛ (рис. 6, *a*). Более того, время задержки импульсной ЭЛ при заданной плотности тока зависит от энергии детектирования ЭЛ (рис. 6, *b*). При более низких энергиях детектирования импульс ЭЛ быстрее нарастает, но медленнее спадает. Перестройка спектров наблюдается также во время-разрешенных спектрах (boxcar technique), измеренных по методике, когда детектирование сигнала производится во временном окне, которое может двигаться относительно начала импульса тока. Смещение узкого ($\tau_g = 0.2$ мс) окна детектирования от начала токового импульса ($\tau_p = 2$ мс) к его концу вызывает значительный сдвиг спектра ЭЛ в сторону больших энергий (рис. 6, *c*).

Все варианты управляемого смещения спектров ЭЛ — при изменении напряжения, плотности тока, временных задержек — находят логичное объяснение в рамках предлагаемого механизма переноса зарядов.

Реальные электрохимические потенциалы электроактивных частиц (φ), обеспечивающих перенос зарядов к нанокристаллитам, определяются через их стандартные электрохимические потенциалы (φ_0) и концентрации (активности) их окисленных и восстановленных форм (A_{ox} и A_{red}) в соответствии с уравнением

$$\varphi = \varphi_0 + \text{const} \cdot \ln(A_{ox}/A_{red}). \quad (1)$$

С увеличением напряжения или плотности тока на электролитической ячейке возрастает темп генерации этих частиц и, соответственно, увеличивается их квазиравновесная концентрация в растворе. При этом в соответствии с (1) абсолютные величины электрохимических потенциалов окисляющих и восстанавливающих частиц растут. Расстояние между энергетическими уровнями доноров и акцепторов увеличивается, что делает возможным инжектирование носителей в зону проводимости и в валентную зону все более мелких нанокристаллитов. Таким образом, увеличение напряжения и тока вызывает сдвиг спектрального максимума ЭЛ в коротковолновую область (рис. 6, *a*).

Изменения спектров импульсной ЭЛ на рис. 6, *b* и *c* также объяснимы в рамках предлагаемой модели. Даже при постоянном значении внешнего напряжения (тока) накопление электроактивных частиц во времени приводит к росту их концентрации в электролите и к непрерывному увеличению энергетического расстояния между электрохимическими потенциалами в соответствии с уравнением (1). Эффективность инъекции носителей

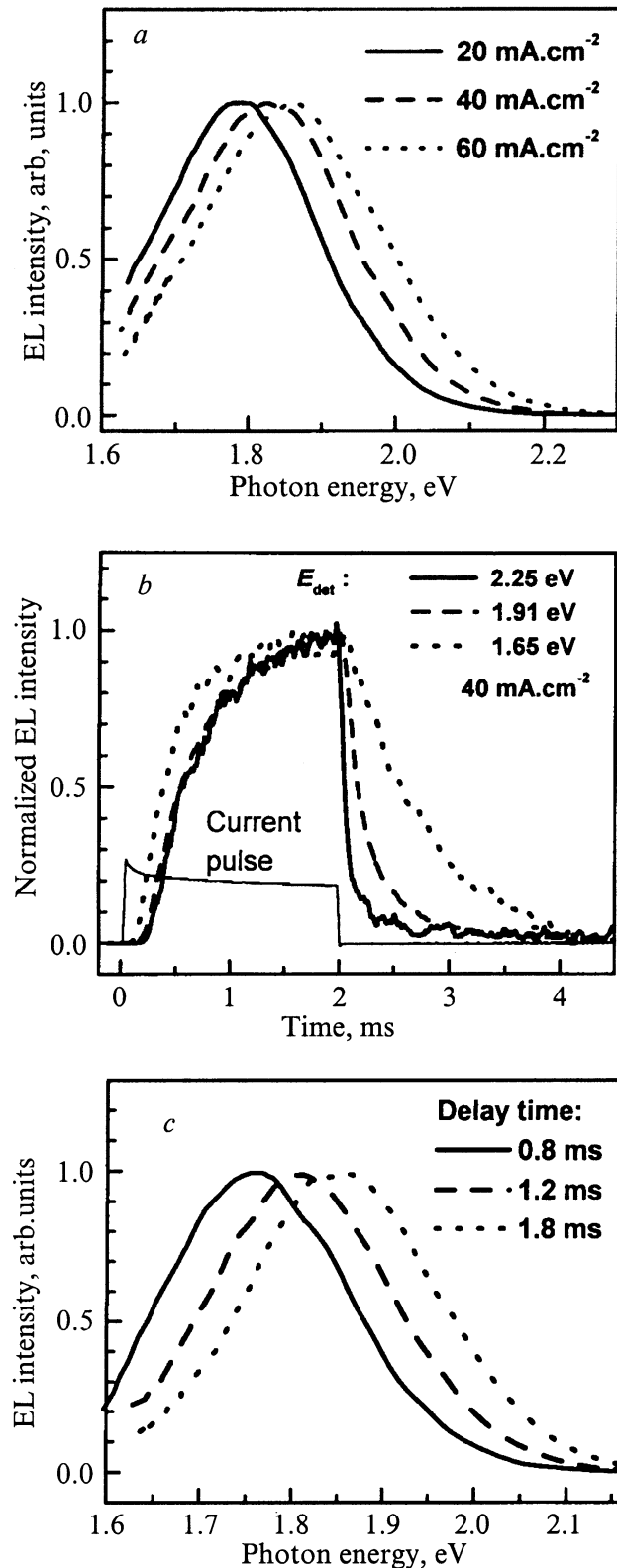


Рис. 6. Спектральные и временные изменения катодной ЭЛ (EL) системы *n*-Si/Si-нанокристаллиты/электролит в зависимости от плотности импульсного тока (*a*), энергии детектирования E_{det} (*b*) и положения временного окна детектирования относительно начала токового импульса (*c*). Частота повторения импульсов $f = 11$ Гц, длительность импульса $\tau_p = 2$ мс.

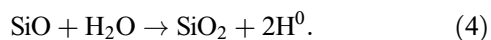
и интенсивность ЭЛ благодаря этому становятся зависимыми от времени и энергии детектирования. Самые мелкие (с наибольшей шириной запрещенной зоны) нанокристаллиты возбуждаются позднее остальных, и их люминесценция гаснет первой. Время-разрешенные спектры подтверждают это — на рис. 6, с виден значительный сдвиг максимума ЭЛ в сторону больших энергий при больших задержках момента детектирования сигнала.

Наши представления о сходстве катодных и анодных процессов ЭЛ находят подтверждение в работе [17], где показано, что зависимость спектрального сдвига от электродного потенциала имеет один и тот же коэффициент пропорциональности как в катодных, так и в анодных процессах.

Известно, что анодная ЭЛ гаснет через несколько минут после ее возникновения [14,15]. Это явление обычно объясняется окислением нанокристаллитов кремния, которое происходит под действием проходящего через них тока. Рассмотрим эти процессы с точки зрения предлагаемого механизма транспорта носителей к нанокристаллитам. В соответствии с [20] основным анодным процессом, протекающим на кремниевой подложке, является окисление кремния с образованием сначала монооксида, а затем диоксида кремния:



Переносчиком электронов к нанокристаллитам являются свободные атомы водорода. Они образуются в результате химической реакции между монооксидом кремния (SiO) и водой в соответствии с реакцией



Однако, как это следует из сказанного выше, SiO образуется только на границе между кремниевой подложкой и нарастающим слоем SiO₂. По мере увеличения толщины последнего диффузия атомарного водорода к нанокристаллитам все более затрудняется, а затем прекращается вообще. Прекращается инжекция электронов в нанокристаллиты, и прекращается анодная ЭЛ.

Заключение

В работе показано, что в процессе электролюминесценции в системе Si/Si-нанокристаллиты/электролит значительная часть тока проходит непосредственно из кремниевой подложки в электролит, минуя кремниевые нанокристаллиты. Этот ток генерирует на границе подложки с электролитом электроактивные вещества — доноры и акцепторы электронов, способные диффундировать в электролите и адсорбироваться поверхностью полупроводника. Благодаря большой энергии, запасенной в этих веществах при их образовании, они легко

инжектируют носители в валентную зону и зону проводимости не только объемного кремния, но и широкозонных нанокристаллитов. При такой биполярной инжекции носителей нанокристаллиты сохраняют электрическую нейтральность и играют роль катализатора в процессе переноса носителей между электроактивными частицами. Часть носителей в дальнейшем излучательно рекомбинирует в нанокристаллитах, обеспечивая интенсивную электролюминесценцию в видимом диапазоне спектра. Предложенная модель хорошо объясняет все основные особенности электролюминесценции пористого кремния на подложках *n*- и *p*-типа проводимости как при катодном, так и при анодном смещении.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 99-1107 и 97-1035).

Список литературы

- [1] A. Uhler. *Bell Syst. Tech. J.*, **35**, 333 (1956).
- [2] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [3] V. Lehmann, U. Goesele. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
- [4] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bromchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 304 (1991).
- [5] P.M.M.C. Bressers, J.W.J. Knapen, E.A. Meulenkamp, J.J. Kelly. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 108 (1992).
- [6] Z. Chen, G. Bosman, R. Ochoa. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 708 (1993).
- [7] N. Koshida, H. Koyama, Y. Yamamoto, G.J. Collins. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2655 (1993).
- [8] R. Memming, G. Schwandt. *Electrochem. Acta*, **13**, 1299 (1968); R. Memming. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 785 (1969).
- [9] S.R. Morrison. *J. Appl. Phys.*, **53**, 1233 (1982).
- [10] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox, L. Taylor. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2563 (1992).
- [11] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1815 (1993) [L.V. Belyakov, D.N. Goryachev, O.M. Sreseli, I.D. Yaroshetskii. *Semiconductors*, **27**, 999 (1993)].
- [12] A. Gee. *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 787 (1960).
- [13] A.G. Gullis, L.T. Canham, D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [14] P.C. Searson, S.M. Prokes, O.J. Glembocki. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3327 (1993).
- [15] M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, J.-C. Vial, R. Romestain, S. Billat, A. Bsiesy. *J. Appl. Phys.*, **74**, 1265 (1993).
- [16] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain, J.-C. Vial. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 637 (1993).
- [17] A. Bsiesy, M.A. Hory, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, J.-C. Vial. *Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors* (Pittsburg, PA, USA, 1995) [*Mater. Res. Symp. Proc.*, **358**, 619 (1995)].
- [18] A. Bsiesy, B. Gellos, M.A. Hory, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, L.-C. Vial. *Advanced Luminescent Materials*, ed. by D.J. Lockwood, P.M. Fauchet, N. Koshida and S.R.J. Brueck (Pennington, NJ, USA, 1996) **PV 95–25**, p. 1.

- [19] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков. ФТП, **31**, 844 (1997) [D.N. Goryachev, O.M. Sreseli, L.V. Belyakov. Semiconductors, **31**, 716 (1997)].
- [20] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, Г. Полицкий, О.М. Сресели. ФТП, **32**, 591 (1998) [D.N. Goryachev, L.V. Belyakov, G. Polisski, O.M. Sreseli. Semiconductors, **32**, 529 (1998)].
- [21] Y. Arita, K. Kato, T. Sudo. IEEE Trans. Electron. Dev., **24**, 756 (1977).
- [22] A.J. Simons, T.I. Cox, M.J. Uren. P.D.J. Calcott. Thin. Sol. Films, **255**, 12 (1995).
- [23] С.П. Зимин. Письма ЖТФ, **20**(7), 55 (1994).
- [24] Е.А. Лебедев, Г. Полицкий, В. Петрова-Коч. Semiconductors, **30**, 775 (1996); Е.А. Лебедев, Г. Полицкий, Е.А. Сморгонская. Phys. Rev. B, **57**, 14 607 (1998).
- [25] Th. Dittrich, J. Rappich, V.Yu. Timoshenko. Appl. Phys. Lett., **70**, 2705 (1997).
- [26] Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, О.М. Сресели. ФТП, **32**, 1122 (1998) [L.V. Belyakov, T.L. Makarova, V.I. Saharov, I.T. Serenkov, O.M. Sreseli. Semiconductors, **32**, 1003 (1998)].
- [27] M. Ben-Chorin, F. Moeller, F. Koch. Phys. Rev. B, **49**, 2891 (1994); L. Pavesi, M. Ceschini, G. Mariotto, E. Zanghellini, O. Bisi, M. Anderie, L. Calliari, M. Fedrizzi, L. Fedrizzi. J. Appl. Phys., **75**, 1118 (1994).
- [28] N. Koshida, H. Koyama. Appl. Phys. Lett., **60**, 347 (1992).
- [29] L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, K.D. Hirschman, P.M. Fauchet. *Advanced Luminescent Materials*, ed. by D.J. Lockwood, P.M. Fauchet, N. Koshida and S.R.J. Brueck (Pennington, NJ, USA, 1996) **PV 95-25**, p. 34.
- [30] N.F. Mott, E. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [31] L.T. Canham, A. Groszek. J. Appl. Phys., **72**, 1558 (1992).
- [32] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков. Письма ЖТФ, **23**(1), 59 (1997) [D.N. Goryachev, O.M. Sreseli, L.V. Belyakov. Techn. Phys. Lett., **23**, 35 (1997)].
- [33] О.М. Сресели, Г. Полицкий, Д. Ковалев, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, Ф. Коч. *Advanced Luminescent Materials*, ed. by D.J. Lockwood, P.M. Fauchet, N. Koshida and S.R.J. Brueck (Pennington, NJ, USA, 1996) **PV 95-25**, p. 24.
- [34] S.R. Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces* (Plenum Press, N.Y.–London, 1977).
- [35] F.F. Volkenstein. *The Theory of Catalysis of Semiconductor* (Pergamon, N.Y., 1963).
- [36] Tvan Buuren, T. Tiedje, J.R. Dahn, B.M. Way. Appl. Phys. Lett., **63**, 2911 (1993).
- [37] F. Lohmann. Z. Naturforsch., **22a**, 813 (1967).
- [38] O. Sreseli, V. Petrova-Koch, D. Kovalev, T. Muschik, S. Hofreiter, F. Koch. *The Physics of Semiconductors*, ed. by D.J. Lockwood (World Scientific, Canada, Vancouver, 1994) v. 3, p. 2117.
- [39] Г. Полицкий, О.М. Сресели, А.В. Андрианов, Ф. Коч. ФТП, **31**(3), 112 (1997) [G. Polisski, F. Koch, O.M. Sreseli, A.V. Andrianov. Semiconductors, **31**(3), 304 (1997)].
- [40] O. Sreseli, D.H. Goryachev, G. Polisski, L.V. Belyakov, F. Koch. *Pits and Pores: Formation, Properties, and Significance for Advanced Luminescent Materials*, ed. by P. Schmucki, D.J. Lockwood, H. Isaacs and A. Bsiesy (Pennington, NJ, USA, 1997) **PV 97-7**, p. 104.
- [41] L.M. Peter, R.I. Wielgosz. Appl. Phys. Lett., **69**, 806 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Carrier transport and injection into porous silicon under its electroluminescence in electrolytes

D.N. Goryachev, G. Polisski*, O.M. Sreseli

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia
* Technische Universität München,
Physik Department E-16,
D-85747 Garching, Germany

Abstract The model describing transport and injection of carriers in a heterophase system (silicon substrate)/(silicon nanocrystals)/(electrolyte) which accounts for electroluminescence is presented. The main part of the current flows directly (bypassing nanocrystals) from the electrolyte into the silicon substrate. Electrochemical processes at substrate/electrolyte interface generate electroactive species injecting one or both types of carriers into macro- and nanocrystals respectively. Under bipolar injection nanocrystals play a role of a solid-state semiconductor catalyst promoting exothermic exchange reactions between electroactive species. In so doing, injected carriers add energy to nanocrystals and it can be partially lost during radiative recombination. An efficient visible electroluminescence appears that is weakly dependent on the silicon substrate resistivity and the type of doping.