

Механизм токопрохождения в электролюминесцентных структурах пористый кремний / монокристаллический кремний

© А.А. Евтух, Э.Б. Каганович[†], Э.Г. Манойлов, Н.А. Семененко

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

(Получена 11 апреля 2005 г. Принята к печати 12 мая 2005 г.)

Получены электролюминесцентные, излучающие в видимой области спектра, структуры на основе пористого кремния (*por-Si*), сформированного на подложке *p-Si* электролитически с использованием внутреннего источника тока. Изучены фото- и электролюминесцентные свойства, вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики. Электролюминесценция наблюдается только при прямом смещении, механизм электролюминесценции — инжекционный, связан с излучательной рекомбинацией электронов и дырок в квантово-размерных нанокристаллах Si. Инжекция дырок определяется режимом их аккумуляции в области пространственного заряда *p-Si*, невысокой концентрацией электронных состояний на границе *por-Si/p-Si*. Токотпрохождение в *por-Si* обусловлено прямым туннелированием носителей между квантовыми уровнями, что обеспечивается значительным числом квантово-размерных нанокристаллов Si. Токи утечки малы благодаря малой дисперсии размеров нанокристаллов Si, отсутствию крупных нанокристаллов.

PACS: 73.40.Kp, 78.60.Fi

1. Введение

С начала 90-х годов ведутся интенсивные исследования электролюминесценции (ЭЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре на низкоразмерных структурах кремния и, в частности, на пористом кремнии (*por-Si*) [1–5]. Трудности создания источников видимого излучения на этих материалах связаны с их низким квантовым выходом, нестабильностью излучения, неоднородностью распределения интенсивности по площади, большой инерционностью, малыми сроками службы. Тем не менее к настоящему времени уже получены электролюминесцентные структуры с красным, зеленым и голубым свечением, эффективность преобразования энергии повышена от 10^{-4} до 0.2%, срок службы увеличен от нескольких минут до нескольких недель. Однако требуются еще значительные усилия для реализации потенциальных возможностей этих структур в области кремниевой оптоэлектроники. Сегодня общепризнаны представления о том, что за видимое излучение в *por-Si* как при фотолюминесценции (ФЛ), так и при ЭЛ гетерофазной системы *c-Si/por-Si/электролит* отвечают квантово-размерные нанокристаллы (НК) Si. Предложены механизмы ЭЛ на основе биполярной инжекции носителей заряда из электролита в НК Si [6]. Значительно сложнее ситуация для структур *c-Si/por-Si/металл* с твердотельным контактом, разнообразнее возможные механизмы ЭЛ, менее изучены механизмы переноса и инжекции носителей заряда [1–5,7].

Традиционным способом приготовления *por-Si* является электролитический, хотя используют и метод химического окрашивающего травления без приложения электрического поля. В 1992 г. было сообщено о способе получения *por-Si*, в котором источником тока служит

разность потенциалов, возникающая между кремниевой пластиной и платиновым контрэлектродом [8]. Были получены слои *por-Si* с видимой ФЛ при малых плотностях тока, в 1 mA/cm^2 . В [9] наблюдали ЭЛ в видимой области спектра только после травления поверхности *por-Si* в режиме короткого замыкания. Позднее этот метод стал предметом исследования и разработки в [10]. Было установлено, что добавление перекиси водорода в электролит, содержащий плавиковую кислоту и этанол, позволяет управлять плотностью тока в процессе формирования *por-Si* без приложения внешнего поля. В отличие от *por-Si*, полученного традиционным методом анодирования, эти слои характеризуются меньшей толщиной, большей интенсивностью ФЛ, меньшими размерами НК Si и меньшей их дисперсией [10].

Такая совокупность свойств этих слоев *por-Si* позволяет предположить, что в структурах на их основе будет облегчено выполнение условий, требуемых для наблюдения видимой ЭЛ. Эти условия включают интенсивную ФЛ в видимой области спектра и токопрохождение носителей заряда через структуру при ограничении безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Действительно, уменьшение числа крупных неквантово-размерных НК Si должно уменьшить токи утечки. Наличие большого числа мелких квантово-размерных НК Si будет способствовать туннельному токопрохождению через барьеры пористого SiO_x между потенциальными ямами НК Si. Более того, туннельный механизм может содействовать высвобождению носителей заряда из ловушек матрицы SiO_x [11–13]. Поэтому представляется обоснованной цель работы — получение и исследование электролюминесцентных структур на основе *por-Si*, сформированного электролитическим способом с использованием внутреннего источника тока.

[†] E-mail: dept_5@isp.kiev.ua

2. Методика эксперимента

Слои *por-Si* получали по методу [10] в фторопластовой электролитической ячейке с платиновым контрэлектродом. В качестве исходного материала использовали *p-Si* ориентации (100) с удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Электролитический омический контакт формировали нанесением алюминия на обратную сторону пластины с последующим его вжиганием в аргоне при температуре 450°C в течение 30 мин. Был использован электролит в виде смеси плавиковой кислоты (48%) и этанола (96.5%) в соотношении 1:1 с добавлением 0.66 М перекиси водорода (50%). Время травления составляло 3 мин, плотности токов не превышали $1\text{--}2 \text{ мА/см}^2$. Толщины слоев *por-Si* были до 1 мкм. Структуры для исследования ЭЛ формировали нанесением на слой *por-Si* тонких пленок золота или алюминия площадью $\sim (6 \cdot 10^{-3}\text{--}3 \cdot 10^{-2}) \text{ см}^2$.

Спектры ФЛ с временным разрешением измеряли в диапазоне энергий фотонов $h\nu = 1.4\text{--}3.2 \text{ эВ}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Возбуждение ФЛ осуществляли импульсами излучения азотного лазера (длина волны 337 нм, длительность импульса 8 нс, мощность в импульсе 2 кВт), а стробоскопическую регистрацию сигнала — в режиме счета фотонов. Длительность строба составляла 250 нс. Последовательные во времени спектры ФЛ измеряли с задержкой строба по отношению к импульсу лазера вплоть до максимальных времен релаксации ФЛ — сотен микросекунд.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур $\text{Al}/p\text{-Si}/\text{por-Si}/\text{Au}(\text{Al})$ измеряли в темноте при $T = 300 \text{ К}$ на автоматизированной установке, собранной на основе персонального компьютера. Напряжение на образец подавали от источника постоянного тока, имеющего цифровое управление, и контролировали цифровым вольтметром. Диапазон подаваемых напряжений составлял 0–30 В, а диапазон измеряемых токов $5 \cdot 10^{-11}\text{--}1 \cdot 10^{-2} \text{ А}$. Напряжение изменяли по возрастающей и спадающей ступенчатой зависимости с шагом 0.1 В, длительностью ступени 5 с и интервалом между ними в 200 нс.

Сигнал ЭЛ регистрировали при помощи камеры с ПЗС матрицей. При измерении ампер-яркостных характеристик через образец пропускали ток до 200 мА. Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) выполняли с помощью характериографа АМЦ 1533 на частоте тестирующего сигнала в диапазоне от 200 Гц до 1 МГц при скорости развертки пилы напряжения 10 и 100 мВ/с.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ $I_{\text{PL}}(h\nu)$ с временным разрешением исследуемых слоев *por-Si*. Слои обладают интенсивной ФЛ в диапазоне энергий фотонов $h\nu = 1.4\text{--}2.4 \text{ эВ}$. Времена релаксации ФЛ составляют от $\tau < 50 \text{ нс}$ до десятков микросекунд. Наибольшими

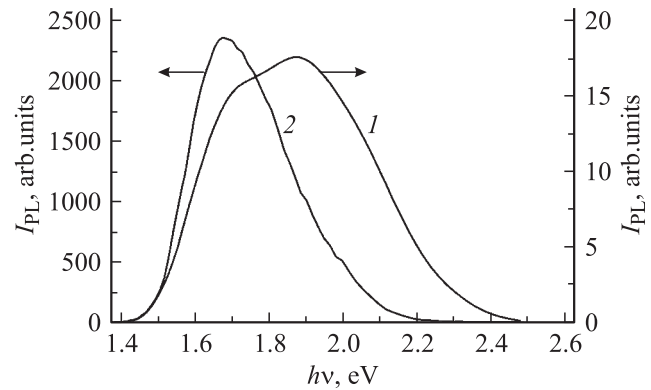


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции слоев *por-Si* в диапазонах времен релаксации ФЛ $\tau < 250 \text{ нс}$ (1) и $250 \text{ нс} < \tau < 100 \text{ мкс}$ (2).

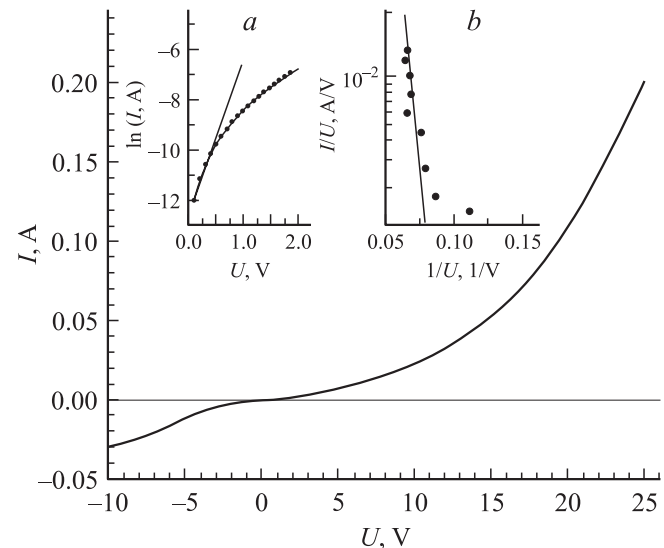


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика структуры $\text{Al}/p\text{-Si}/\text{por-Si}/\text{Au}(\text{Al})$ при прямом и обратном смещениях. На вставках — начальный (а) и конечный (б) участки прямой ветви ВАХ.

значениями τ характеризуется более длинноволновое излучение. Максимум спектра стационарной ФЛ лежит при $\sim 1.7 \text{ эВ}$. Наблюдаемые фотолюминесцентные свойства *por-Si* типичны для низкоразмерного кремния и определяются аннигиляцией экситонов в НК Si [1,2].

Вольт-амперные характеристики $I(U)$ исследуемых структур $\text{Al}/p\text{-Si}/\text{por-Si}/\text{Au}(\text{Al})$ (рис. 2) имеют выпрямляющий характер: пропускное направление тока I соответствует положительному потенциалу на *p-Si*. Прямая ветвь ВАХ за вычетом падения напряжения на балластном сопротивлении в 50 Ом соответствует экспоненциальным зависимостям $I(U)$. Наблюдаются два участка кривых ВАХ (рис. 2, вставка). Первый соответствует зависимости $I \approx I_0 \exp(qU/nkT)$, $n \geq 4$, свидетельствующей о термоэмиссионном механизме тока с участием поверхностных состояний. Здесь n — фактор идеально-

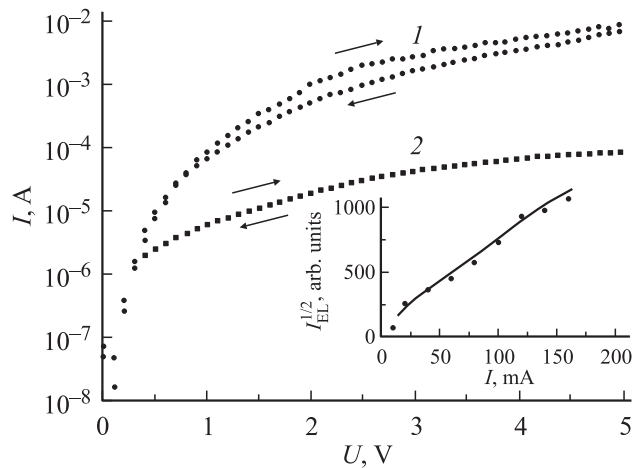


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика структуры при прямом (1) и обратном (2) смещениях при увеличении и уменьшении напряжения в соответствии со стрелками. На вставке — зависимость интенсивности I_{EL} от тока в пропускном направлении.

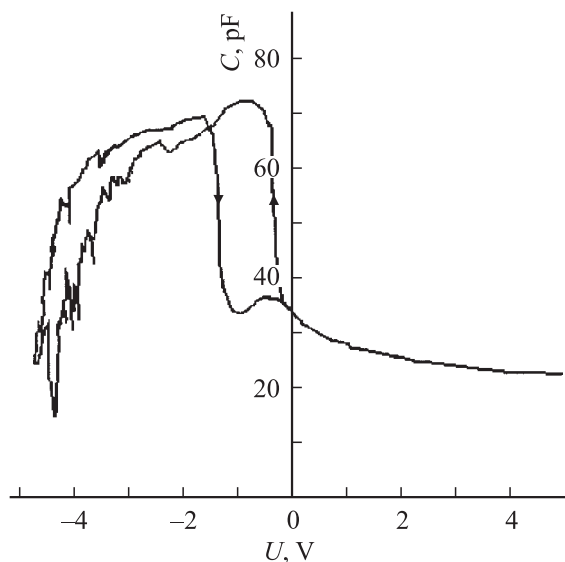


Рис. 4. Вольт-фарадная характеристика структуры на частоте 1 МГц при изменении напряжения в соответствии со стрелками. Полярность напряжения соответствует полярности напряжения на *por-Si*.

сти, k — постоянная Больцмана, q — заряд электрона. Второй участок ВАХ начинается при напряжениях 5–10 В. Этот участок соответствует закономерностям туннельного механизма тока, причем прямые в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln(I/U^2) - 1/U$ и Абельса $\ln(I/U) - 1/U$ близки. В последнем случае линейность свидетельствует о механизме прямого туннелирования носителей заряда между НК Si, аналогично тому, что имеет место в пленках низкоразмерного кремния и герметак [13,14]. На динамических ВАХ (рис. 3) гистерезис при обратном смещении не наблюдается, а при прямом

невелик. Это указывает на слабое проявление встроенного заряда. Уменьшение захвата носителей заряда на ловушки связано не только с небольшой их плотностью, но, очевидно, и с преимущественным механизмом тока в *por-Si* — туннелированием, когда имеет место как протягивание полем носителей заряда через барьеры SiO_x между НК Si, так и вытягивание их из ловушек SiO_x в НК Si. Заметим, что электрические поля, требуемые для токопрохождения в этих структурах, меньше необходимых для кремниевых наноконструктивных структур с меньшей концентрацией НК Si.

В пропускном направлении при значениях тока в несколько миллиампер и напряжениях более 5–10 В возникала ЭЛ (красное свечение). Излучение наблюдали с торца структуры. С увеличением приложенного напряжения энергия излучения несколько увеличивалась, цвет свечения становился желто-оранжевым. ЭЛ не возникала при обратном смещении. Зависимость интегральной интенсивности ЭЛ I_{EL} от величины сквозного тока была квадратичной (рис. 3, вставка), что указывает на биполярный характер излучательной рекомбинации. Очевидно, имеет место инжекция дырок из *p-Si* в *por-Si*, электронов из металла в *por-Si* и их излучательная рекомбинация в НК Si.

На рис. 4 дана ВФХ структуры, измеренная на частоте тестирующего сигнала 1 МГц. Знак напряжения на оси абсцисс соответствует знаку потенциала на контакте металл/*por-Si*. На зависимости емкость–смещение ($C-U$) видны характерные участки высокочастотной ВФХ МДП структуры: горизонтальный участок аккумуляции дырок в области пространственного заряда (ОПЗ) *p-Si* на границе с *por-Si* при отрицательных смещениях на *por-Si*, больших 1 В; первый участок обеднения ОПЗ *p-Si* с резким спадом емкости и второй участок глубокого обеднения с пологим спадом, свидетельствующий о режиме неравновесного обеднения. Из-за протекания сквозного тока неосновные носители заряда (электроны) не накапливаются в ОПЗ *p-Si*, вместо образования инверсного слоя происходит только расширение обедненной ОПЗ в *p-Si* (см. также [15]).

Напряжения плоских зон — это небольшие отрицательные напряжения. Оценки, проведенные с учетом разности работ выхода Al и *p-Si*, показывают, что эффективный встроенный заряд — отрицательный и значения плотности заряда лежат в диапазоне $-(0.5-6.2) \cdot 10^{-9}$ Кл/см². Соответствующая плотность состояний составляет $(0.3-3.9) \cdot 10^{10}$ см⁻². Эффективный заряд включает заряд электронных состояний гетерограницы *por-Si/p-Si*, фиксированный заряд в *por-Si*, расположенный вблизи этой границы, заряд НК Si и ловушек неравновесных носителей заряда в *por-Si*.

На $C-U$ -характеристике, измеренной при увеличении и уменьшении величины обратного смещения, наблюдается гистерезис, обнаруживающий накапливаемый положительный заряд $\Delta Q \approx 1.1 \cdot 10^8$ Кл/см². Уменьшение скорости развертки тестирующего напряжения от 100 до 10 мВ/с не приводит к заметному увеличению заряда.

Заметим, что гистерезис наблюдается и на ВАХ при тех же смещениях, что свидетельствует о корреляции проявления встроенного заряда. Предполагается, что при инжекции дырок в *por-Si* имеет место ионизация НК Si и захват дырок на дефекты (в основном на нейтральные оборванные связи кремния) в *por-Si*. На зависимости $C-U$ при ее регистрации в процессе уменьшения величины обратного смещения в области обеднения виден максимум, что указывает на проявление поверхностных состояний гетерограницы *por-Si/p-Si*, аналогично тому, что наблюдали для структур $\text{SiO}_2/c\text{-Si}$ в [16].

При увеличении отрицательного смещения в области аккумуляции заряда происходит уменьшение емкости *por-Si*, проявляются резкие ее колебания, амплитуда которых возрастает с уменьшением частоты тестирующего сигнала. При обратном направлении изменения смещения емкость выше, чем при прямом. Возможно, что с увеличением инжекции дырок увеличивается поле встроенного заряда, направленное противоположно приложенному напряжению. Статистические флуктуации потенциала на гетерогранице *por-Si/p-Si*, дисперсия характеристического времени перезарядки дефектов *por-Si* определяют характер релаксации емкости.

С уменьшением частоты тестирующего напряжения наблюдается увеличение максимальной емкости с последующим ее резким ростом при частотах $f \leq 200$ Гц. Максимальная емкость структуры определяется емкостью *por-Si*. Как показано теоретически и подтверждено экспериментально (см., например, [17]), емкость низкоразмерного кремния обладает частотной дисперсией при сколь угодно малых частотах, испытывая расходимость степенного вида $C \propto f^{-0.5}$ или логарифмического.

Анализ ВФХ показывает, что эквивалентная электрическая схема исследуемой структуры при высоких частотах подобна таковой для МДП структуры, включает последовательно соединенные емкости ОПЗ *p-Si* и *por-Si*. При этом эффективная общая емкость при данном смещении определяется меньшей емкостью. Так, при отрицательных напряжениях смещения, больших 1 В, эффективная емкость структуры в режиме аккумуляции дырок в ОПЗ *p-Si* определяется емкостью *por-Si*. При малых отрицательных и положительных смещениях она определяется емкостью ОПЗ и плотностью электронных состояний гетерограницы *por-Si/c-Si*. Таким образом, исследования ВФХ подтвердили режим аккумуляции дырок в ОПЗ *p-Si* при положительном смещении на *p-Si* более 1 В, а следовательно, инжекцию дырок из *p-Si* в *por-Si*, а также малую плотность граничных электронных состояний.

На рис. 5 представлена зонная энергетическая диаграмма структуры при прямом смещении. При достаточно высоких положительных напряжениях на *p-Si* электроны и дырки инжектируются в *por-Si* из Au-контакта и *p-Si* соответственно. Токопрохождение носителей заряда между НК Si в *por-Si* обеспечивается прямым туннелированием через барьеры SiO_x между дискретными уровнями потенциальных ям. С увеличением смещения

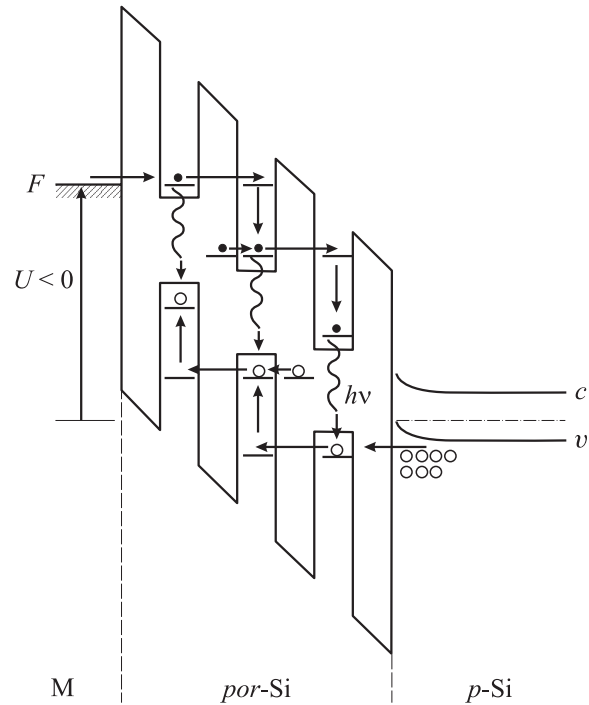


Рис. 5. Зонная диаграмма структуры *p-Si/por-Si/M* в пропускном направлении (отрицательный потенциал на металле М) и излучательные переходы. F — уровень Ферми, c — зона проводимости, v — валентная зона.

электроны (дырки) с большей энергией могут быть инжектированы в НК Si меньших размеров, что и определяет сдвиг спектра ЭЛ в высокоэнергетическую область. Наличие потенциальных ям в энергетической зонной диаграмме *por-Si* частично предотвращает попадание носителей заряда из Au-контакта и *p-Si* в валентную зону и зону проводимости SiO_x , откуда они с неизбежностью захватывались бы на локальные центры SiO_x . Более того, захваченные на локальные центры носители заряда туннелированием переносятся в потенциальные ямы НК Si. В потенциальных ямах НК Si происходит излучательная рекомбинация электронов и дырок. Таким образом, механизм ЭЛ — инжекционный с непосредственной излучательной рекомбинацией носителей заряда в НК Si *por-Si*.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что метод травления *c-Si* в режиме короткого замыкания облегчает выполнение требований, предъявляемых к структурам *por-Si/c-Si* с инжекционной ЭЛ в видимой области спектра:

— формирование большого числа (но до перколяционного предела) мелких квантово-размерных НК Si для осуществления эффективной излучательной рекомбинации и для реализации туннельного механизма токопрохождения в *por-Si*;

— ограничение числа крупных неквантово-размерных НК Si для уменьшения токов утечки через них, и наконец,

— ограничение плотности электронных состояний интерфейса $por\text{-Si}/p\text{-Si}$ и ловушек неравновесных носителей заряда в барьерных слоях SiO_x соответственно для обеспечения инжекции дырок из $p\text{-Si}$ в $por\text{-Si}$ и для уменьшения потерь безызлучательного канала рекомбинации.

4. Заключение

На структурах $por\text{-Si}/p\text{-Si}$, в которых $por\text{-Si}$ сформирован химическим травлением с использованием внутреннего источника тока, получена ЭЛ в видимой области спектра.

Установлено, что механизм ЭЛ — инжекционный. Квантово-механические эффекты — квантование энергии и туннелирование носителей заряда — определяют электролюминесцентные свойства.

Подтверждено, что наблюдению инжекционной ЭЛ в структурах $por\text{-Si}/c\text{-Si}$ способствует формирование нанокomпозитных слоев с большой концентрацией квантово-размерных НК Si и ограниченной концентрацией неквантово-размерных НК Si, а также снижение плотности электронных состояний на гетерогранице $por\text{-Si}/c\text{-Si}$ и ловушек неравновесных носителей заряда в $por\text{-Si}$.

Работа частично поддержана Международной российско-украинской научно-технической программой „Нанofизика и нанoeлектроника“.

Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82** (3), 909 (1997).
- [2] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Rep.*, **38**, 1 (2000).
- [3] N. Koshida, N. Matsumoto. *Mater. Sci. Eng. R*, **40**, 169 (2003).
- [4] Y. Kanemitsu. *Phys. Reports*, **263**, 1 (1995).
- [5] С.В. Свечников, Э.Г. Манойлов, Э.Б. Каганович, В.С. Двирняк. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **32**, 19 (1997).
- [6] Д.Н. Горячев, Г. Полицкий, О.М. Сресели. *ФТП*, **34** (2), 227 (2000).
- [7] S.K. Lazarouk. *Proc. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures* (Minsk, Belorussia, 2001) p. 441.
- [8] J.C. Jiang. *Proc. Mater. Res. Symp., Session AA* (Pittsburg, USA, 1992) p. 11.
- [9] N. Koshida, H. Koyama. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (3), 347 (1992).
- [10] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. *ФТП*, **37** (4), 494 (2003).
- [11] D.J. DiMaria, D.N. Dong, C. Falcony, T.N. Theis, J.K. Kirtley, J.C. Tsang, D.R. Young, F.L. Pesavento. *J. Appl. Phys.*, **54** (10), 5801 (1983).
- [12] D.J. DiMaria, J.K. Kirtley, E.J. Pakulis, D.N. Dong, T.S. Kuan, F.L. Pesavento, T.N. Theis, J.A. Cutro. *J. Appl. Phys.*, **56** (2), 401 (1984).
- [13] Э.Г. Манойлов. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **33**, 142 (1998).
- [14] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie. *Adv. Phys.*, **24** (3), 407 (1975).

- [15] Е.В. Астрова, С.В. Белов, А.А. Лебедев. *ФТП*, **28** (2), 332 (1994).
- [16] H. Kabayashi, Asuha, O. Maida, M. Takahashi, H. Iwasa. *J. Appl. Phys.*, **94** (11), 7328 (2003).
- [17] Н.С. Аверкиев, Л.М. Капитонова, А.А. Лебедев, А.Д. Ремениук, Н.Н. Смирнова, А.Я. Шик. *ФТП*, **30** (12), 2178 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Mechanism of current transport in electroluminescent porous silicon/monocrystalline silicon structures

A.A. Evtukh, E.B. Kaganovich, E.G. Manoilov, N.A. Semenenko

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

Abstract Visible electroluminescent porous silicon ($por\text{-Si}$) based structures formed on $p\text{-Si}$ wafer by electrochemical method with using an inner current source have been obtained. The photo- and electroluminescent properties the current–voltage and the capacity–voltage characteristics have been studied. Electroluminescence (EL) has been observed only at the forward bias. EL had an injection mechanism connected with emitting recombination of electrons and holes in Si quantum-size nanocrystals (NC). The hole injection has been determined by a condition of their accumulation in the space charge region of $p\text{-Si}$ and low concentration of interface electron states at the $por\text{-Si}/p\text{-Si}$. The current transport in the $por\text{-Si}$ is caused by a direct tunneling of charge carriers between quantum levels the latter being provided by a considerable number of the quantum-size Si NC. The leakage currents are decreased due to small dispersion of Si NC sizes and the absence of large Si NC.