

©1995 г.

ВИДИМАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л.В.Беляков,* Д.Н.Горячев,* Д.И.Ковалев,* Ф.Кох,†
В.Петрова-Кох,† О.М.Сресели,* И.Д.Ярошецкий*

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

† Мюнхенский технический университет,
E-16, Мюнхен, Германия

(Получена 5 января 1995 г. Принята к печати 16 января 1995 г.)

Изучена электролюминесценция пористого кремния на подложках *n*-Si в контакте с окисляющими электролитами. Помимо известной полосы излучения в видимой области спектра, обнаружены еще три полосы в инфракрасной области с максимумами 0.85, 1.05 и 1.15 эВ.

Высказано предположение, что наблюдаемый спектр представляет собой сочетание двух спектров, связанных с существованием в составе пористого кремния нано- и макрокристаллов. Каждый из этих спектров в свою очередь состоит из двух полос, соответствующих рекомбинации носителей через уровни вблизи краев зон и рекомбинации типа зона-глубокий D^+ -уровень.

Известно, что наиболее эффективная электролюминесценция (ЭЛ) пористого кремния (*por*-Si) получена в электрохимической ячейке, содержащей ионы персульфата $S_2O_8^{2-}$ [1-3]. Спектр этой ЭЛ имеет вид широкой полосы с максимумом, примерно совпадающим с положением максимума фотолюминесценции (ФЛ) *por*-Si [2] и находящимся в интервале длин волн 0.65-0.75 мкм. В соответствии с моделью [4-6], стационарная ФЛ пористого кремния в видимой области спектра объясняется рекомбинацией носителей через поверхностные состояния, расположенные в запрещенной зоне вблизи краев зон. При этом помимо этой видимой полосы должна существовать инфракрасная (ИК) полоса излучения, вызванная рекомбинацией носителей через глубокие уровни, обусловленные оборванными связями кремния (незаполненные D^+ -состояния). Плотность этих состояний в пористом кремнии, по данным измерений электронного парамагнитного резонанса (см., например, [7]), значительно больше, чем на поверхности не только кристаллического, но и аморфного гидрогенизированного кремния. ИК полоса ФЛ *por*-Si действительно наблюдалась при низких температурах [4], а анализ энергетического положения видимой и ИК полос,

исследованных в различных работах, указывает на существование связи между ними [8]. В спектрах ЭЛ полосы в ИК области не наблюдались.

В данной работе изучена электролюминесценция *por-Si* *n*-типа при комнатной температуре в контакте с различными электролитами как в видимой, так и в ИК областях спектра и показано существование 4 полос ЭЛ — одной видимой и трех в ИК области спектра. Обсуждается природа этих полос и механизмы протекания тока и инжекции неосновных носителей.

Эксперимент

Слои *por-Si* были изготовлены на подложках *n-Si* (100) с удельным сопротивлением 1–4 Ом·см анодным травлением в спиртовых растворах HF при плотности тока около 20 мА/см² и подсветке белым светом. Спектры ЭЛ при комнатной температуре измерялись в электрохимической ячейке (рис. 1). В диапазоне энергий 0.7–1.5 эВ использовался охлаждаемый германиевый детектор, а в видимой области спектра (1.4–2.2 эВ) — фотоумножитель. Между омическим контактом к кремниевой подложке и платиновым контрэлектродом в электролите прикладывались импульсы напряжения длительностью 0.5 мс и скважностью 6, минусом к полупроводнику (катодный режим). Амплитуды плотности тока не превышали 300 мА/см². Излучение фиксировалось как со стороны электролита сквозь оптическое окно, так и со стороны подложки, сквозь кремний, прозрачный для интервала 0.7–1.1 эВ. Такая система регистрации была вызвана сильным поглощением ИК света водными электролитами. Ряд экспериментов был выполнен с использованием электролитов на основе соединений дейтерия, почти полностью прозрачных в исследуемом диапазоне.

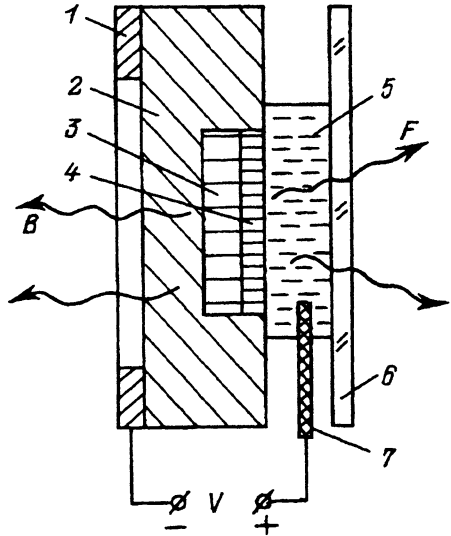


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с пористым кремнием.
 1 — металлическое кольцо (омический контакт к подложке), 2 — подложка, *n-Si*, 3 — макрокристаллический слой *por-Si*, 4 — нанокристаллический слой *por-Si*, 5 — электролит, 6 — оптическое окно, 7 — платиновый контрэлектрод, *V* — источник тока, *F* — излучение ЭЛ сквозь электролит (front geometry), *B* — излучение ЭЛ сквозь подложку (back geometry).

Результаты

Спектры ЭЛ *por*-Si в контакте с водным электролитом $0.5M H_2SO_4 + 0.1MK_2S_2O_8$ в видимой области спектра аналогичны спектрам ФЛ, но слегка (на 0.05 эВ) сдвинуты в сторону меньших энергий (рис. 2) и соответствуют данным работ [1,2]. В ИК области спектра (рис. 3) обнаружена эмиссия света, примерно на 2 порядка более слабая, чем в видимой области. На спектрах, измеренных со стороны электролита (рис. 3, кривая 1), отчетливо наблюдаются два максимума с энергиями 1.05 и 1.15 эВ, при этом фотоны с энергиями, меньшими 0.9 эВ, практически полностью поглощаются в слое электролита толщиной 1 см. На спектрах, измеренных со стороны подложки (кривая 2), помимо максимума при 1.05 эВ видно плечо ЭЛ при 0.85 – 0.9 эВ. Спектр обрзан со стороны высоких энергий поглощением излучения в кремнии. Можно сделать вывод, что в ИК области спектра излучение *por*-Si в контакте с сильным окислителем в катодном режиме характеризуется

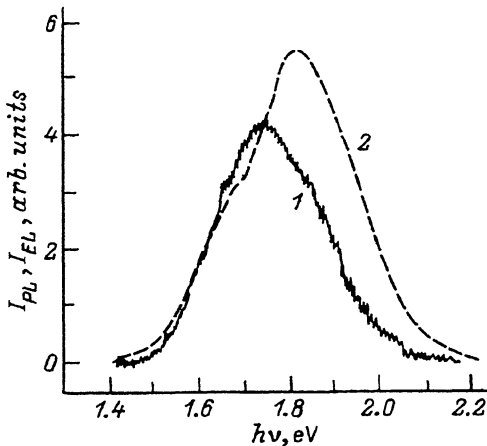


Рис. 2. Спектры системы *por*-Si — электролит в видимой области: 1 — ЭЛ, 2 — ФЛ.

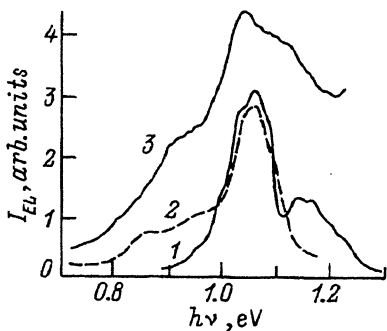


Рис. 3. Спектры ЭЛ системы *por*-Si — электролит в инфракрасной области. Электролит $H_2O + H_2SO_4 + K_2S_2O_8$. 1 — регистрация ЭЛ сквозь электролит (front geometry), 2 — регистрация ЭЛ сквозь кремниевую подложку (back geometry), 3 — электролит $D_2O + D_2SO_4 + K_2S_2O_8$, (front geometry).

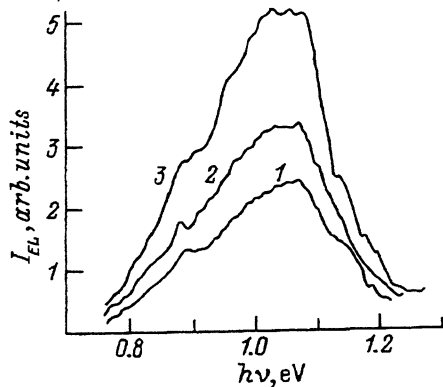


Рис. 4. Спектры ЭЛ системы *por*-Si — электролит в инфракрасной области.

Электролит: 1 — $0.1M H_2SO_4$, 2 — $0.1M H_2SO_4 + 0.3mM KMnO_3$, 3 — $0.1M H_2SO_4 + 0.6mM KMnO_4$.

тремя максимумами — 0.85, 1.05 и 1.15 эВ. На этом же рисунке показан спектр ЭЛ *por-Si* в контакте с электролитом на основе тяжелой воды — $D_2O + 0.5MD_2SO_4 + 0.1MK_2S_2O_8$, измеренный со стороны электролита, прозрачного во всей исследуемой области, (рис. 3, кривая 3). Видны все три максимума, хотя положения первого и третьего несколько смещены относительно максимумов ЭЛ, полученной в водных растворах. Интенсивность полос возрастает с увеличением концентрации персульфата в растворе, как и интенсивность видимой полосы ЭЛ.

При отсутствии в растворе сильного окислителя, например просто в растворе серной кислоты, видимой ЭЛ нет, но эмиссия в ИК области остается, хотя и менее эффективная. На рис. 4 (кривая 1) показан спектр ЭЛ (со стороны подложки) *por-Si* в контакте с раствором серной кислоты. Измерения ЭЛ с использованием более слабого, чем персульфат, окислителя — перманганата калия ($KMnO_4$) в растворе H_2SO_4 показали усиление интенсивности ИК полос (рис. 4, кривые 2 и 3) по-прежнему при отсутствии излучения в видимой области спектра.

Обсуждение

Таким образом, наблюдаемый спектр ЭЛ *por-Si* характеризуется четырьмя полосами; помимо хорошо изученной полосы в видимой области (см., например, [9]) обнаружены еще 3 максимума в ИК области спектра. Прежде всего отметим, что наблюдается полоса 1.15 эВ, характерная для ФЛ *por-Si* при низких температурах [10]. Ее положение коррелирует с положением видимой полосы ЭЛ и может быть связано с рекомбинацией через D^+ -уровни. Интересно, что при протекании тока и в контакте с электролитом она проявляется при комнатной температуре. Не исключено, что электролит не только обеспечивает прохождение тока и инжекцию неосновных носителей в полупроводник, но и ослабляет безызлучательные каналы рекомбинации носителей.

Вторая пара ИК полос излучения, 1.05 и 0.85 эВ, по нашему мнению, принадлежит собственно кремнию. Полоса 1.05 эВ примерно соответствует переходам зона-зона, а 0.85 эВ, согласно представлениям работы [4], — переходам на более глубокие уровни, обусловленные, например, поверхностными оборванными связями кремния. Поскольку непосредственный контакт полированного кристаллического кремния с электролитом не проявляет подобной ЭЛ (наблюдалась только очень слабая эмиссия с максимумом на 1.05 эВ), появление этой пары полос может быть связано с сильно развитой внутренней поверхностью *por-Si*. При этом возможны два источника эмиссии этих полос. Во-первых, известно, что на кремнии *n*-типа при анодировании образуется двуслойная система из наружного нанокристаллического слоя пористого кремния (обладающего видимой ФЛ) и расположенного под ним макропористого слоя с характерными размером пор и кристаллитов 0.1–1 мкм, в котором отсутствуют квантовые эффекты [11]. Этот второй слой, с которым также контактирует электролит, может давать ЭЛ, характерную для собственно Si и достаточно эффективную благодаря развитой внутренней поверхности слоя. Во-вторых, в самой структуре *por-Si* помимо квантово-размерных нанокристаллов может присутствовать и какое-то количество более крупных кристаллов. Даже если оно и невелико, значительная часть тока может проходить

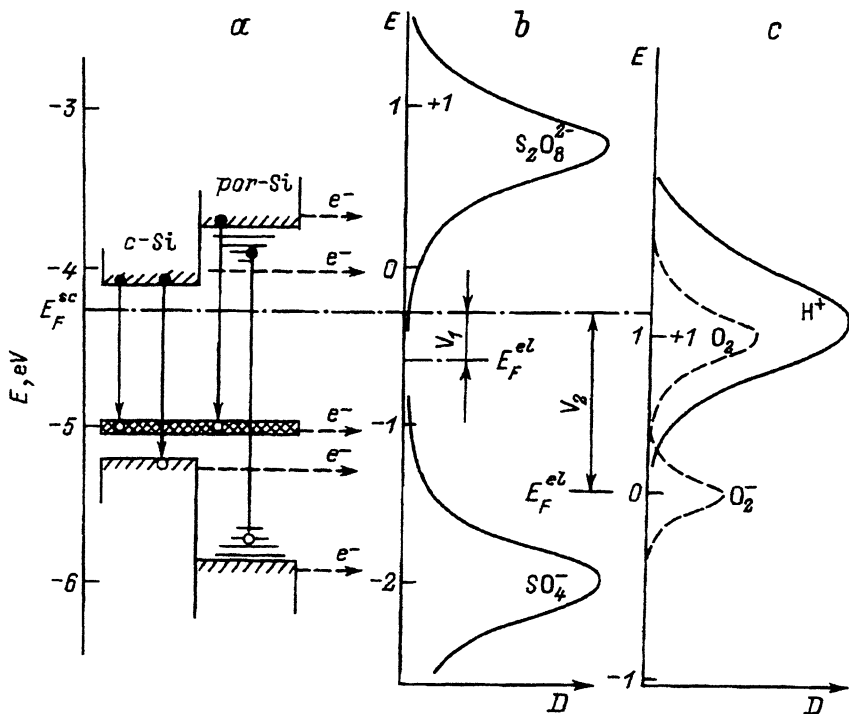
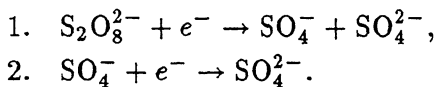


Рис. 5. Схема энергетических уровней системы полупроводник-электролит: а — монокристаллический и пористый кремний, б — электролит на основе персульфата, с — энергетические уровни ионов водорода и растворенного кислорода. E_F^{sc} , E_F^{el} — уровни Ферми в полупроводнике и электролите соответственно.

именно через эти кристаллы в силу их низкоомности по сравнению с нанокристаллитами и давать вклад в ЭЛ. Дискриминировать эти варианты помогут дальнейшие эксперименты по влиянию технологии изготовления *por-Si* на ИК ЭЛ. На рис. 5,а показаны энергетические переходы как в *por-Si*, так и в Si, ответственные за все 4 полосы ЭЛ.

Большой интерес представляет механизм переноса тока из электролита в такой двухслойный полупроводник. Как известно [1,2], интенсивная видимая ЭЛ на контакте *por-Si* — персульфат происходит благодаря двустадийному механизму восстановления персульфата с образованием промежуточного нестабильного, но значительно более сильного окислителя — иона SO_4^- :



На рис. 5,б показано энергетическое положение пустых (способных захватывать электроны) энергетических зон ионов $S_2O_8^{2-}$ и SO_4^- в электролите [12]. Энергетические уровни более сильного окислителя расположены ниже по шкале энергий. Принимая во внимание то, что обмен носителями через гетерофазную границу полупроводник-электролит осуществляется только между состояниями, расположенными на одном энергетическом уровне, можно видеть, что при данном

катодном смещении V_1 первая стадия процесса обеспечивается электронами зоны проводимости полупроводника, в то время как вторая стадия осуществляется за счет электронов валентной зоны, т.е. именно ионы SO_4^- обеспечивают инжекцию дырок в валентную зону *por-Si*. В то же время инжекцию дырок в валентную зону кристаллического Si и обмен зарядами с D^+ -уровнями как *por-Si*, так и Si могут обеспечить и более слабые окислители, нежели ион SO_4^- . В кислых водных растворах (например, растворах серной кислоты) такими окислителями могут служить ионы H^+ или растворенный в воде кислород, восстановление которых тоже должно сопровождаться инжекцией носителей [13]. При этом, естественно, приложенное смещение должно быть существенно больше, чем на контакте с персульфатом. На рис. 5,с показано примерное положение свободных энергетических зон иона H^+ и растворенного кислорода при некотором потенциале V_2 относительно полупроводникового электрода инжекция неосновных носителей в полупроводник, т.е. при протекании тока на незанятые энергетические уровни окислителя должны переходить носители как из зоны проводимости, так и из валентной зоны. Приведенные на рис. 4 кривые излучения, полученного на контакте *por-Si* с электролитом, содержащим помимо серной кислоты перманганат калия, инжектирующий по данным работы [14] дырки в монокристаллический кремний, подтверждают этот вывод.

Заключение

Исследованы спектры электролюминесценции пористого кремния на подложках *n-Si* в диапазоне энергий квантов 0.7–2.2 эВ и показано, что помимо видимой полосы в спектре присутствуют еще 3 полосы излучения в ИК области спектра — 0.85, 1.05 и 1.15 эВ. Высказано предположение, что наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию спектров излучения нанокристаллического и макрокристаллического пористого кремния, причем каждый спектр состоит из двух полос — высоко- и низкоэнергетической, и соответствует рекомбинации носителей через уровни вблизи краев зон (высокоэнергетическая) и рекомбинации зона–глубокий D^+ -уровень (низкоэнергетическая).

Показано также, что для возбуждения ИК электролюминесценции можно использовать более слабые окислители, чем обычно используемые для получения ЭЛ пористого кремния.

Работа частично выполнена в Мюнхенском техническом университете, департамент E-16. Авторы благодарят за финансовую поддержку Международную ассоциацию по содействию кооперации с учеными из государств бывшего Советского Союза — INTAS (проект INTAS-93-3325), а сотрудники ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН — Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 93-02-3669).

Список литературы

- [1] P.M.M.C. Bressers, J.W.J. Knapen, E.A. Meulenkaamp, J.J. Kelly. Appl. Phys. Lett., **61**, 108 (1992).
- [2] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий, ФТП, **27**, 1371 (1993).
- [3] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox, L. Taylor. Appl. Phys. Lett., **61**, 2563 (1992).

- [4] F. Koch. MRS Proc., **298**, 319 (1993).
- [5] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Gavrilenko. MRS Proc., **283**, 197 (1993).
- [6] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik. J. Luminesc., **57**, 271 (1993).
- [7] B.K. Meyer, V. Petrova-Koch, T. Muschik, H. Linke, P. Omling, V. Lehmann. Appl. Phys. Lett., **63**, 1930 (1993).
- [8] F. Koch, V. Petrova-Koch. In: *Porous Silicon*, ed. by Z.C. Feng, R. Tsu (World Scientific Publishing, Singapore, 1994), in print.
- [9] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain, J.C. Vial. Phys. Rev. Lett., **74**, 637 (1993).
- [10] Y. Mochizuki, M. Mizuta, Y. Ochiai, S. Matsui, N. Ookubo. Phys. Rev. B, **46**, 12353 (1992).
- [11] F. Kozłowski, W. Lang. J. Appl. Phys., **72**, 5401 (1992).
- [12] R. Memming. J. Electrochem. Soc., **116**, 785 (1969).
- [13] B. Pettinger, H.-R. Schoepfel, H. Gerischer. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, **80**, N 9, 849 (1976).
- [14] S.R. Morrison. J. Appl. Phys., **53**, 1233 (1982).

Редактор В.В. Чалдышев

Visible and infrared electroluminescence of porous silicon

L.V.Belyakov, D.N.Goryachev, D.I.Kovalev, F.Koch, V.Petrova-Koch,*
O.M.Sreseli, I.D.Yarochetski*

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

* Technical University of Munich, E-85747 Garching, Germany

Electroluminescence of porous silicon on *n*-Si substrate in contact with oxidizing electrolytes was investigated. In addition to a well-known band, in the visible spectrum range three infrared bands were identified which have maxima at 0.85, 1.05 and 1.15 eV. The origin of the four bands may be ascribed to carrier recombinations in macro- and nanocrystalline structural phases of porous silicon layer via a shallow energy level and deep D^+ level.