

06.2;06.3;07;12

Влияние смачиваемости поверхности на катодную электролюминесценцию пористого кремния

© Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков

Физико-технический институт им. И.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 12 ноября 1996 г.

Показано влияние смачиваемости пористого кремния на эффективность его катодной электролюминесценции в электролитах. Предложена модель, объясняющая природу электролюминесценции в системе пористый кремний — окисляющий электролит.

Известно, что эффективность электролюминесценции пористого кремния максимальна в системах пористый кремний–электролит, особенно когда он используется в качестве катода [1,2]. Но и в этом случае квантовый выход люминесценции не превышает 10^{-2} , а стабильность таких систем невелика. Поэтому исследования процессов, происходящих на межфазной границе с электролитом, весьма актуальны. Размеры пор малы (< 10 нм) [3], а поверхность их существенно гидрофобна [4]. Эти обстоятельства серьезно влияют на характер люминесценции. В [5] на примере анодной люминесценции было показано, что предварительное (до погружения в электролит) смачивание поверхности пористого кремния этиловым спиртом заметно усиливает излучение. В настоящей работе изучалось влияние смачиваемости кремния на его катодную люминесценцию в видимой области спектра, что позволило сформулировать некоторые новые взгляды на механизм протекания тока в этой системе.

Слой пористого кремния получался анодным травлением образцов n -Si (100) с удельным сопротивлением $2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ в электролите, содержащем 48%-ную плавиковую кислоту и этанол в объемном соотношении 1 : 1, при интенсивном освещении белым светом. Анодная плотность тока составляла $10\text{--}20 \text{ мА/см}^2$, количество электричества $5\text{--}12 \text{ См/см}^2$. На тыльной стороне подложек предварительно создавался омический контакт.

Электролюминесценция наблюдалась в электролитической ячейке с окисляющим, но не травящим электролитом на основе персульфата калия ($0.1\text{N K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1\text{N H}_2\text{SO}_4$) при включении образца в качестве катода [1]. Растворителем служила смесь воды с ацетоном. Известно, что поверхность пористого кремния лиофильна по отношению к органическим соединениям [4]. Поэтому можно было ожидать, что такие смеси будут хорошо смачивать его поверхность и улучшать электрический контакт с ней. На ячейку подавалось линейно возрастающее напряжение со скоростью развертки 80 мВ/с. Записывалась поляризационная кривая, т.е. зависимость плотности тока (j), протекающего через ячейку, от потенциала катода (φ), измеряемого относительно насыщенного каломельного электрода, и фиксировался момент начала возникновения люминесценции. Качество контакта электролита со слоем пористого кремния оценивалось по величине сопротивления катода, которое определялось графоаналитически, путем спрямления поляризационных кривых, записанных в полулогарифмических координатах $\lg j(\varphi)$. Предварительные эксперименты показали, что на гладкой поверхности кремния эта величина не превышает $1\text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

На рис. 1 показана зависимость сопротивления катода из пористого кремния от содержания ацетона в электролите. Видно, что введение в состав электролита до 50% ацетона снижает сопротивление катода в 20 и более раз, т.е. до величин, характерных для гладкой кремниевой подложки. Эти результаты свидетельствуют о том, что такой электролит практически полностью пропитывает слой пористого кремния и обеспечивает электрический контакт непосредственно с кремниевой подложкой или с макрокристаллитами на ней. Удельное сопротивление электролита составляет около $10\text{ Ом} \cdot \text{см}$, а сопротивление микрокристаллитов вследствие квантоворазмерного уширения запрещенной зоны в 10^6 – 10^8 раз превышает сопротивление подложки [6]. Поэтому можно утверждать, что электролит эффективно шунтирует высокоомные микрокристаллиты. В таких условиях электролюминесценция в видимой области спектра должна полностью отсутствовать, что не коррелирует с экспериментально достигнутой ее квантовой эффективностью порядка 10^{-2} [1]. Это противоречие до настоящего времени не находило достаточного объяснения.

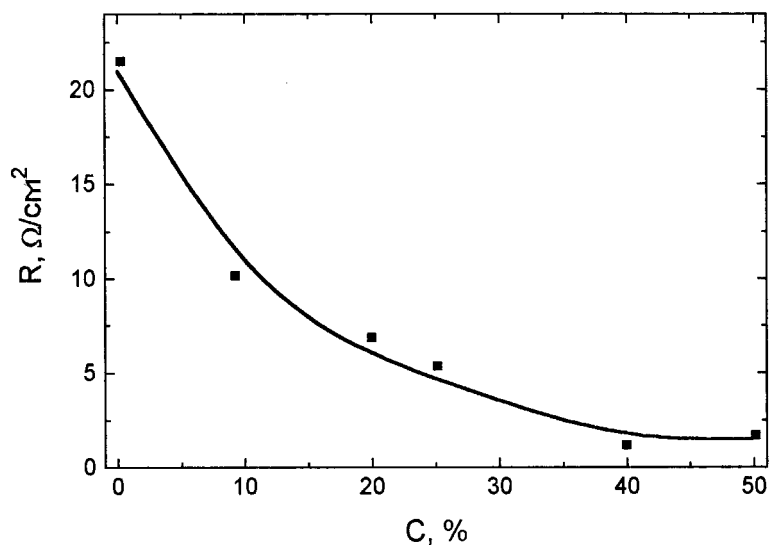


Рис. 1. Зависимость сопротивления катода R от концентрации C ацетона в электролите. Продолжительность смачивания 20 мин.

Отметим, что видимая люминесценция возникает именно при выполаживании поляризационных кривых, а потенциал, при котором она возникает, и потенциал начала выделения водорода одновременно уменьшаются с увеличением концентрации ацетона в электролите. Таким образом, четко проявляется связь между возникновением излучения и началом выделения водорода.

Возникновение видимой люминесценции связано с рекомбинацией электронов и дырок в микрокристаллитах. Поскольку микрокристаллиты не обладают электрической проводимостью, то, очевидно, должен существовать другой путь поступления носителей в микрокристаллиты. В то же время механизм поступления дырок в полупроводники с гладкой поверхностью, находящихся в контакте с персульфатным электролитом, достаточно хорошо известен [7]. Он связан с образованием на катоде при протекании тока короткоживущих, но чрезвычайно активных акцепторов электронов, так называемых ионов-радикалов — $(\text{SO}_4)^{\cdot -}$. Послед-

ние взаимодействуют с поверхностью полупроводника, захватывая электроны из валентной зоны, т.е. инжектируя дырки. Если принять во внимание, что ионы-радикалы обладают конечными временами жизни и способны диффундировать в электролите, то этот механизм может быть распространен и на пористый кремний. Диффундируя в электролите и адсорбируясь на поверхности микрокристаллитов, ионы-радикалы могут инжектировать в них дырки. Таким образом, транспорт дырок к микрокристаллитам пористого кристалла носит диффузионно-ионный характер.

Как уже было сказано, при достаточно отрицательном потенциале электрода начинается восстановление ионов водорода. При этом образуется атомарный водород, являющийся сильным восстановителем, т.е. донором электронов. Далее часть атомов водорода ассоциируется в молекулы и на электроде происходит выделение газо-

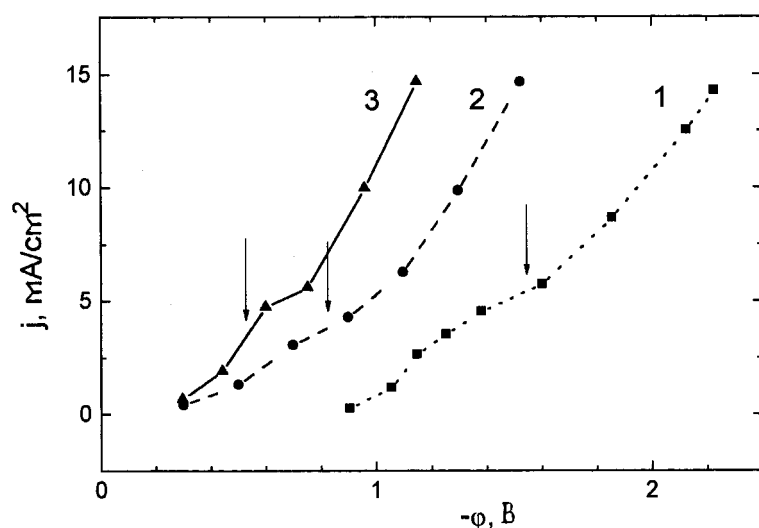


Рис. 2. Зависимость плотности тока j от потенциала катода φ , относительно насыщенного каломельного электрода. Стрелками отмечено начало видимого свечения пористого кремния. Концентрация ацетона в электролите (%): 1 — 0, 2 — 25, 3 — 50.

образного водорода. Другая часть атомов водорода, диффундируя в электролите, может адсорбироваться на поверхности электрически нейтральных квантово-размерных микрокристаллитов. Сопоставление стандартного электрохимического потенциала атомарного водорода (-2.1 В относительно насыщенного каломельного электрода) с положением уровня Ферми в кремнии показывает, что атомарный водород является энергичным донором электронов по отношению к кремнию и способен инжектировать электроны непосредственно в зону проводимости микрокристаллитов (рис. 2).

Таким образом, в микрокристаллиты пористого кремния, обладающие лишь собственной проводимостью или даже вообще не связанные электрически с подложкой, могут одновременно инжектировать из электролита как дырки, так и электроны. При этом сохраняется электрическая нейтральность микрокристаллитов, а биполярная инжекция носителей в микрокристаллиты обеспечивает люминесценцию в видимой области спектра.

Увеличение смачиваемости пористого кремния электролитом улучшает контакт с подложкой и обеспечивает генерацию достаточного количества переносчиков зарядов — как ионов-радикалов, так и атомов водорода. С другой стороны, хорошая смачиваемость создает контакт электролита с обширной поверхностью. Этим обеспечивается адсорбция ионов $(\text{SO}_4)^-$ и атомов водорода большим количеством микрокристаллитов, эффективная инжекция в них зарядов и соответственно более эффективная электролюминесценция.

Таким образом, в системах пористый кремний — электролит имеет место диффузионно-ионный, а не электронный механизм переноса зарядов к центрам электролюминесценции микрокристаллитов. Следствием этого должна быть замедленная кинетика свечения в таких системах. Действительно, в наших экспериментах [8] наблюдались миллисекундные времена задержки импульсов излучения относительно импульсов тока. Это является несомненным подтверждением предложенной концепции.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 96-02-17903) и INTAS (грант 93-3325-ext).

Список литературы

- [1] *Bressers P.M.M.C., Knapeen J.W.J., Meulenkaamp E.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N 1. P. 108–110.*
- [2] *Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М. и др. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 11/12. С. 1815–1819.*
- [3] *Herino R., Botchil G., Barla K. et al. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. N 8. P. 1994–2000.*
- [4] *Sanham L., Groszek A. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. N 4. P. 1558–1565.*
- [5] *Halimaoui A. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. N 9. P. 1264–1266.*
- [6] *Зимин С.П. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 7. С. 55–59.*
- [7] *Metting R. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. N 6. P. 785–790.*
- [8] *Сресели О.М., Ковалев Д.И., Полицкий Г. и др. // Тез. докл. II Российской конф. по физике полупроводников. Изд. РАН. 1996. Т. 2. С. 218.*