

## Механизм анодной электролюминесценции пористого кремния в электролитах

© Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, Г. Полисский\*, О.М. Сресели

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

\* Технический университет, Мюнхен,  
D-85747 Гархинг, Германия

(Получена 9 декабря 1997 г. Принята к печати 23 декабря 1997 г.)

Предложен и детально проанализирован механизм переноса носителей зарядов из электролита в пористый кремний, объясняющий его эффективную анодную электролюминесценцию. Показано, что при протекании тока через межфазную границу в электролите накапливаются электроактивные частицы — атомарные водород и кислород, являющиеся по отношению к пористому кремнию эффективными донорами и акцепторами электронов. Электролюминесценция в видимой области спектра возникает благодаря биполярной инжекции электронов и дырок из электролита в высокоомные квантово-размерные кристаллиты пористого кремния. Показано, что этот механизм в основных своих чертах является общим как для анодной, так и для катодной электролюминесценции, чем объясняется известное сходство этих двух процессов. Раскрыты детальные физико-химические процессы, лежащие в основе анодной люминесценции.

### Введение

Электролюминесценция (ЭЛ) пористого кремния (*por-Si*) в контакте с электролитами наблюдается при использовании пористых слоев, выращенных на кремниевых подложках *n*- или *p*-типа проводимости, при подаче на них как отрицательного, так и положительного смещения (соответственно катодная и анодная ЭЛ) [1–5]. Изучение такой ЭЛ позволяет судить о процессах переноса носителей зарядов в сложной многокомпонентной системе *por-Si*. Многочисленные исследования катодной ЭЛ *por-Si* в контакте с окисляющим электролитом показали ее высокую эффективность [2,3].

В [6–7] были детально проанализированы процессы, происходящие в такой системе при катодном смещении, и была предложена обобщенная модель катодной ЭЛ *por-Si* в электролитах. В основу этой модели было положено представление о том, что *por-Si* состоит из кристаллитов различных размеров. Наиболее крупные из них являются по существу продолжением кремниевой подложки. Размеры наименьших не превышают нескольких нанометров. Вследствие квантово-размерного уширения их запрещенной зоны до  $2 \div 3$  эВ и наблюдается видимая фото- и электролюминесценция *por-Si* [8].

Но малые размеры микрокристаллитов вызывают не только уширение их запрещенной зоны, но и обуславливают их высокое электрическое сопротивление независимо от типа проводимости и концентрации носителей зарядов в исходной кремниевой подложке. Концентрация свободных носителей (как электронов, так и дырок) в микрокристаллитах ничтожно мала. Поэтому для получения эффективной электролюминесценции необходима одновременная инжекция в микрокристаллиты носителей заряда обоих знаков (биполярная инжекция). Однако разрывы зон на гетерогранице *Si/por-Si* препятствуют поступлению носителей из подложки. А низкоомный электролит, проникающий в глубь пористого слоя,

шунтирует высокоомные микрокристаллиты, и основная часть электрического тока проходит из кремниевой подложки непосредственно в электролит, минуя микрокристаллиты [9,10]. Следовательно, инжекция носителей как из подложки, так и со стороны электролита, оказывается затрудненной.

В [6] было показано, что за счет электрохимических процессов, происходящих при протекании тока, на границе электролита с подложкой генерируются электроактивные частицы, которые могут инжектировать в микрокристаллиты оба вида носителей. Последние рекомбинируют в микрокристаллитах, обуславливая видимую ЭЛ. В катодном процессе в качестве конкретных электроактивных частиц участвуют ионы-радикалы  $\text{SiO}_4^-$  (акцепторы) и нейтральные атомы водорода  $\text{H}^0$  (доноры электронов). Эта модель объяснила практически все особенности как видимой, так и инфракрасной катодной ЭЛ.

Если катодная люминесценция возникает только в том случае, когда в составе электролита присутствует сильный окислитель, то анодная ЭЛ имеет место в водных растворах практически любого состава. Так, весьма схожие результаты были получены при работе с растворами  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  [5,11,12]. Интенсивная ЭЛ наблюдалась нами также при использовании 0.1 М-раствора  $\text{NaOH}$  и буферных растворов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  с  $\text{pH} = 9.18$ . В этих случаях максимум спектра анодной ЭЛ был смещен в область больших энергий.

Анодная ЭЛ, как правило, не менее интенсивна, чем катодная, хотя и сопровождается более быстрой деградацией. Спектральные характеристики анодной ЭЛ весьма напоминают характеристики катодной ЭЛ *por-Si*. Как для катодной, так и для анодной ЭЛ существует время задержки начала люминесценции, которое изменяется обычно от 0.01 с до нескольких секунд. При малых плотностях тока ( $1 \text{ mA/cm}^2$ ) задержка анодной ЭЛ возрастает до нескольких минут. Обнаружены

прямо-пропорциональная зависимость времени задержки от толщины слоя *por-Si* и обратно-пропорциональная зависимость времени задержки от плотности тока [5]. В процессе анодной ЭЛ наблюдается эффект "голубого" сдвига спектрального максимума ЭЛ при увеличении напряжения на электролитической ячейке [13], а также при увеличении продолжительности электролиза [5].

Механизм возникновения анодной ЭЛ исследован мало и в разных работах интерпретируется по-разному [4,5]. В настоящей работе основные положения модели, сформулированные в [6–7], распространены на анодную ЭЛ *por-Si*, и раскрыты происходящие при этом конкретные физико-химические процессы. Идентифицированы электроактивные частицы — доноры и акцепторы, обеспечивающие биполярную инжекцию носителей в микрокристаллиты. Объяснены наблюдающиеся особенности анодной ЭЛ.

### Электрохимические и химические процессы при прохождении анодного тока

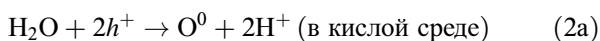
Анодные электрохимические процессы, происходящие на поверхности кремния, идут с участием валентной зоны полупроводника и связаны с расходом дырок [14]. В случае *p-Si* эти дырки поступают из объема полупроводника. В случае *n-Si* источником дырок служат генерационно-рекомбинационные процессы на межфазной границе полупроводника с образующимся слоем оксидов [15].

Основным анодным процессом является окисление кремния, т. е. ионизация поверхностных атомов кремния с захватом дырок и образованием монооксида, а затем и диоксида кремния:

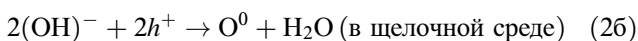


Растворение кремния при этом исключено из-за отсутствия в электролите фторид-ионов, способных связывать ионы кремния в растворимый комплекс.

Если на первых стадиях электролиза практически весь ток расходуется на окисление кремния, то после образования на его поверхности первичного слоя  $\text{SiO}_2$  потенциал анода увеличивается и окислению начинают подвергаться также молекулы воды [14]:

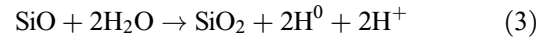


или гидроксид-ионы:



с образованием в обоих случаях атомарного кислорода  $\text{O}^0$ . За каждым из этих электрохимических процессов следует цепочка химических превращений. В частности,

монооксид кремния  $\text{SiO}$ , образовавшийся по реакции (1a), может реагировать с водой

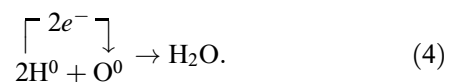


с образованием атомарного водорода  $\text{H}^0$  аналогично тому, как это имеет место при электролитическом получении *por-Si* [16]. Существование реакции (3) экспериментально подтверждается тем, что выделяющийся на аноде кислород обычно содержит примесь водорода. Наряду с молизацией атомов водорода и кислорода, часть атомов кислорода расходуется на окисление кремния. Тем не менее очевидно, что при прохождении тока в электролите постоянно присутствуют атомарные водород и кислород, квазиравновесные концентрации которых пропорциональны величине протекающего тока.

### Модель анодной электролюминесценции

При протекании тока в системе (кремниевая подложка) / *por-Si* / электролит исходный пористый слой шунтируется низкоомным электролитом, большая часть тока проходит из кремниевой подложки непосредственно в электролит, минуя микрокристаллиты. Поэтому реакции (1)–(3) реализуются в глубине пористого слоя — на границе электролита с кремниевой подложкой. Образующиеся при этом атомарные водород и кислород могут диффундировать в электролите, адсорбируясь на поверхности электрически нейтральных квантово-размерных нанокристаллитов.

Сопоставление стандартных электрохимических потенциалов  $\varphi$  атомарных водорода и кислорода (которые равны соответственно  $-2.10$  В и  $+2.42$  В относительно нормального водородного электрода [17]) с положением уровня Ферми и краев зон в кремнии и в *por-Si* [18] показывает, что они являются чрезвычайно электроактивными частицами: атомы водорода — донорами, а атомы кислорода — акцепторами. Адсорбированный атомарный водород инжектирует электроны в зону проводимости микрокристаллитов, а атомы кислорода экстрагируют электроны из валентной зоны, что равносильно инжекции в нее дырок. При этом сохраняется электрическая нейтральность микрокристаллитов, а биполярная инжекция носителей в микрокристаллиты обеспечивает возникновение ЭЛ в видимой области спектра. По существу полупроводник в этом процессе играет роль твердотельного катализатора, способствующего обмену электронами между электроактивными частицами:



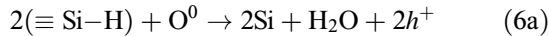
Часть энергии, выделяющаяся при этой реакции, расходуется на люминесценцию. В соответствии с принципом Франка–Кондона [19] такой обмен с большей вероятностью происходит не непосредственно в электролите, а

с участием поверхности твердого тела, в данном случае *por-Si*.

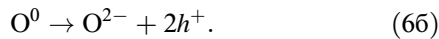
Следует также отметить, что если инжекция электронов протекает по простой схеме



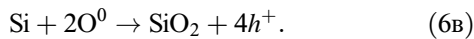
то инжекция дырок осложняется химическим взаимодействием кислорода с *por-Si*. Первоначально атомарный кислород взаимодействует с хемисорбированным на поверхности *por-Si* водородом:



или, что то же самое,



Однако после удаления хемисорбированного водорода с поверхности микрокристаллитов процесс инжекции дырок сопровождается окислением атомов кремния. Это в конечном итоге приводит к образованию на поверхности микрокристаллитов оксида кремния:



### Обсуждение результатов в рамках предлагаемой модели

Прежде всего следует отметить, что предлагаемая модель в основных своих чертах является общей как для анодной, так и для катодной электролюминесценции. Поэтому для одного и того же образца *por-Si*, т.е. при одинаковом распределении кристаллитов по величине, наблюдаются идентичные спектры катодной и анодной ЭЛ (рис. 1).

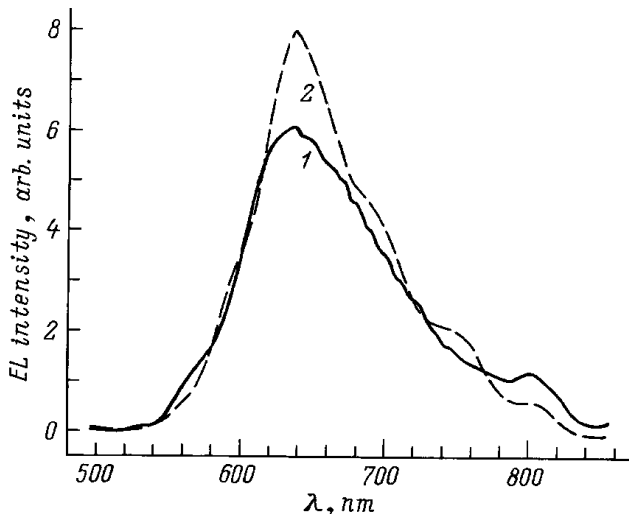


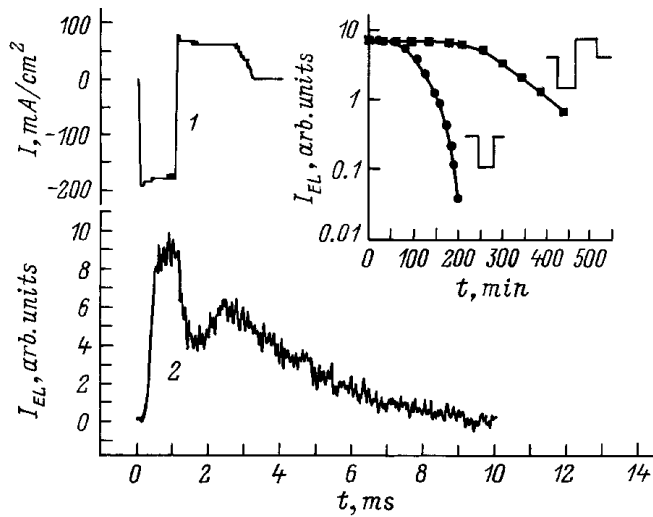
Рис. 1. Спектры анодной (1) и катодной (2) электролюминесценции, полученные на одном и том же образце *por-Si* в растворах: 1 — 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 — 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1н K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Образцы *por-Si* приготовлены по методике [10].

Большие времена запаздывания начала ЭЛ относительно начала пропускания тока объясняются тем, что перенос носителей зарядов к микрокристаллитам *por-Si* имеет в основном ионный, а не электронный характер. Это подтверждают эксперименты работы [20], когда при отсутствии смачивания *por-Si* электролитом и при протекании анодного тока (при достаточно больших потенциалах) наблюдалась очень слабая анодная ЭЛ, но практически без запаздывания. В условиях же хорошего смачивания тот же ток достигался при значительно меньших потенциалах, ЭЛ была на несколько порядков интенсивнее, но возникала после более чем минутного запаздывания. В первом случае имела место ЭЛ, связанная с прямым протеканием тока через микрокристаллиты. Возникновение же эффективной ЭЛ становится возможным только после проникновения электролита в глубь пористого слоя, накопления достаточной концентрации атомов водорода и кислорода и диффузии их к микрокристаллитам. Улучшение смачиваемости *por-Si* электролитом способствует проникновению последнего к подложке и обеспечивает в то же время контакт электролита с большим количеством микрокристаллитов, а следовательно, и улучшает условия возникновения видимой ЭЛ.

Времена задержки в анодном процессе при малых плотностях токов на порядок и более превосходят "катодные" времена задержки. Это связано, возможно, с тем, что в начале протекания анодного тока он практически полностью расходуется на образование оксида кремния. Кислород на этой стадии электролиза не выделяется и, следовательно, на этих начальных стадиях электролиза отсутствуют акцепторы, инжектирующие дырки в микрокристаллиты.

В рамках предлагаемой модели находит объяснение зависимость запаздывания начала ЭЛ от толщины слоя *por-Si*. Электроактивные частицы образуются на внутренней границе *por-Si* с подложкой и только по мере их диффузии в электролите достигают поверхности *por-Si*. Соответственно и ЭЛ (как и предполагалось в [5]) первоначально возникает в глубине слоя *por-Si* и лишь спустя определенное время, зависящее от толщины слоя, достигает поверхности *por-Si*. Экспериментально это было подтверждено в [12]. Естественной представляется и обратно-пропорциональная зависимость задержки ЭЛ от анодной плотности тока, поскольку для достижения определенной пороговой концентрации электроактивных частиц требуется прохождение определенного количества электричества.

Предлагаемый механизм возникновения анодной ЭЛ позволяет объяснить эффекты, связанные с возникновением "голубого" сдвига спектрального максимума ЭЛ в зависимости от величины приложенного напряжения. Энергии электроактивных частиц (доноров и акцепторов) в электролите определяются их стандартными электрохимическими потенциалами  $\varphi$  и их концентрациями. Чем больше их концентрации в электролите, тем больше разность энергий образующихся в процессе электролиза



**Рис. 2.** Временные характеристики электролюминесценции *por*-Si в окисляющем электролите при прохождении знакопеременных импульсов тока: 1 — амплитуда тока, 2 — интенсивность электролюминесценции, измеренной на длине волны 700 нм. На вставке — изменение интенсивности электролюминесценции при многократном прохождении импульсов тока.

доноров и акцепторов электронов и, следовательно, тем более широкозонные микрокристаллиты будут вовлекаться в процесс ЭЛ. Поскольку равновесные концентрации электроактивных частиц определяются плотностью тока и, соответственно, напряжением, то, чем больше величина плотности тока на рабочем электроде, тем сильнее сдвигается максимум спектра ЭЛ в сторону больших энергий. Это в равной мере относится как к анодной, так и к катодной ЭЛ и подтверждается экспериментами [13,21,9].

В соответствии с реакцией (6в) атомарный кислород, инжектируя дырки в микрокристаллитах *por*-Si, окисляет их поверхность. При этом уменьшаются размеры кремниевых микрокристаллитов, и по мере увеличения длительности электролиза наблюдается все больший сдвиг максимума ЭЛ в коротковолновую область спектра. В дальнейшем образование оксидной пленки приводит к блокированию поверхности микрокристаллитов и, соответственно, к необратимой деградации ЭЛ. Наблюдающийся нами голубой сдвиг максимума ЭЛ при работе в щелочных электролитах тоже, очевидно, связан с уменьшением размеров микрокристаллитов за счет частичного растворения их в щелочи.

Сходство механизмов возникновения ЭЛ на границе *por*-Si с электролитами в анодном и катодном режимах подтверждают эксперименты, описанные в [9]. При прохождении через электролитическую ячейку знакопеременных импульсов тока с низкой частотой следования ( $\sim 10$  Гц) оба импульса сопровождаются ЭЛ одинакового спектрального состава, но анодная ЭЛ характеризуется значительно большими временами нарастания и спада (рис. 2). Типичной чертой этого

режима является значительное ослабление деградации ЭЛ (вставка на рис. 2). По нашему мнению, определяющую роль в уменьшении деградации ЭЛ играет выделение водорода во время катодной поляризации электрода и адсорбция его поверхностью микрокристаллитов. При следующем анодном импульсе тока значительная часть образующегося атомарного кислорода расходуется на удаление адсорбированного водорода по реакции (6а), а не на окисливание поверхности. Затем при катодном импульсе тока слой хемисорбированных атомов водорода восстанавливается, и вся последовательность процессов повторяется. Таким образом в значительной степени предотвращается блокирование поверхности микрокристаллитов оксидами кремния при сохранении биполярной инжекции носителей в них.

## Заключение

Предложена модель, объясняющая возникновение интенсивной анодной электролюминесценции пористого кремния в контакте с электролитами. Показано, что при протекании тока через межфазную границу кремниевой подложки с электролитом в последнем накапливаются атомарные водород и кислород, являющиеся по отношению к пористому кремнию эффективными донорами и акцепторами электронов. Диффундируя в электролите, они адсорбируются на поверхности микрокристаллитов пористого кремния и обеспечивают биполярную инжекцию в них носителей зарядов. Последующая рекомбинация этих носителей служит источником видимой электролюминесценции. Раскрыт детальный механизм физико-химических процессов, приводящих к возникновению люминесценции. Показана возможность значительного снижения уровня деградации при электролюминесценции пористого кремния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 96-02-17903), программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 96-1012 и 97-1035), а также INTAS (грант 93-3325-ext).

## Список литературы

- [1] P.M.M. Bressers, J.W.J. Knaper, E.A. Meulenkaamp, J.J. Kelly. Appl. Phys. Lett., **61**, 108 (1992).
- [2] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox, L. Taylor. Appl. Phys. Lett., **61**, 2563 (1992).
- [3] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярощеский. ФТП, **27**, 1815 (1993) [Semiconductors, **27**, 999 (1993)].
- [4] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller. Appl. Phys. Lett., **59**, 304 (1991).
- [5] P.C. Searson, S.M. Prokes, O.J. Glembocki. J. Electrochem. Soc. **140**, 3327 (1993).
- [6] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков. ФТП, **31**, 1383 (1997) [Semiconductors, **31** 716 (1997)].

- [7] O. Sreseli, D. Goryachev, G. Polisski, L. Belyakov, F. Koch. In: *Pits and Pores: Formation, Properties and Significance for Advanced Luminescent Materials*, ed. by D.J. Lockwood, P. Schmuki and A. Bsiesy (New Jersey, Pennington, USA, Electrochemical Society inc., 1997), **PV97-7**, p. 184.
- [8] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [9] O.M. Sreseli, G. Polisski, D. Kovalev, D.N. Goryachev, L. V. Belyakov, F. Koch. In: *Advanced Luminescent Materials*, ed. by D.J. Lockwood, P.M. Fauchet, N. Koshida and S.R.J. Brueck (New Jersey, Pennington, USA, Electrochemical Society inc., 1995), **PV95-25**, p. 24.
- [10] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков. *Письма ЖТФ*, **23**, 58 (1997) [*Technic. Phys. Lett.*, **23**, 35 (1997)].
- [11] M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, J.C. Vial, R. Romestain, S. Billat, A. Bsiesy. *J. Appl. Phys.* **74**, 1264 (1993).
- [12] M.I.J. Beale, N.I. Cox, L.T. Canham, D. Brumhead. In: *Microcrystalline Semiconductors: Materials Science and Devices*, ed. by P.M. Fauchet et al. (Pittsburg, PA, USA, 1993) [*MRS Proc.*, **283**, 377 (1993)].
- [13] A. Bsiesy, M.A. Hory, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, J.C. Vial. In: *Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors* (Pittsburg, PA, USA, 1995) [*MRS Proc.*, **358**, 619 (1995)].
- [14] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. *Электрохимия полупроводников* (М., Наука, 1965) [V.A. Myamlin, Yu.V. Pleskov. *Electrochemistry of Semiconductors* (N.Y., Plenum Press, 1967)].
- [15] С.О. Изидинов, А.П. Блохина, Л.А. Исмаилова. *Электрохимия*, **24**, 1220 (1988).
- [16] Y. Kang, J. Jorne. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3104 (1997).
- [17] Д. Добош. *Электрохимические константы* (М., Мир, 1980). [Пер. с англ. D. Dobos. *Electrochemical Data* (Budapest, Academiai Kiado, 1977)].
- [18] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, Д.И. Ковалев, Ф. Кох, В. Петрова-Кох, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **29**, 1288 (1995) [*Semiconductors*, **29**, 667 (1995)].
- [19] С.Р. Моррисон. *Химическая физика поверхности твердого тела* (М., Мир, 1980), [Пер. с англ.: S.R. Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces* (N.Y.–London, Plenum Press, 1977)].
- [20] A. Halimaoui. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1264 (1993).
- [21] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, K. Herino, R. Romestain, J.C. Vial. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 637 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## Mechanism of anodic electroluminescence of porous silicon in electrolytes

D.N. Goryachev, L.V. Belyakov, G. Polisski\*, O.M. Sreseli

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\* Technical University of Munich,  
Department of Physics,  
D-85747 Garching, Germany

**Abstract** A comprehensive mechanism of carrier transport from electrolyte into porous silicon explaining the efficient electroluminescence under anodic bias is proposed. A current through (silicon substrate)/electrolyte interface is shown to generate electroactive particles: atomic hydrogen and atomic oxygen, which are high-effective electron donors and acceptors, respectively. These electroactive atoms diffuse in the electrolyte and after adsorbing at the surface of porous silicon microcrystallites inject electrons and holes into them. Effective visible luminescence is a consequence of this bipolar injection and following radiative recombination. Such a mechanism is shown to be basically common for electroluminescence of porous silicon in contact with electrolytes either under cathodic or anodic bias. This is a cause of many similarities of both processes. Physical-chemical processes underlying the anodic electroluminescence are clarified in detail.

Fax: (812)2471017 (Goryachev)

E-mail: dng@olgas.ioffe.rssi.ru (Goryachev)