

# Электролюминесценция пористого кремния при катодном восстановлении персульфат-ионов: степень обратимости эффекта тьюнинга

© А.А. Сарен<sup>¶</sup>, С.Н. Кузнецов, В.Б. Пикулев, Ю.Е. Гардин, В.А. Гуртов

Петрозаводский государственный университет,  
185640 Петрозаводск, Россия

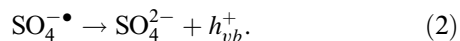
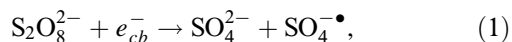
(Получена 7 февраля 2002 г. Принята к печати 13 марта 2002 г.)

Исследована временная эволюция спектров катодной электролюминесценции пористого кремния в электролите, содержащем персульфат-ионы  $S_2O_8^{2-}$ , в гальваностатическом режиме. Показано, что при катодной поляризации происходят необратимые изменения люминесцентных свойств пористого кремния, проявляющиеся в уменьшении интенсивности сигнала и длинноволновом сдвиге спектра электролюминесценции при практически неизменном потенциале подложки (псевдо-тьюнинг). Необратимость изменения люминесцентных параметров связывается с конкурирующим электрохимическим окислением поверхности пористого кремния, приводящим к затруднению биполярной инжекции носителей в люминесцентно-активные кристаллиты. Результаты работы позволяют утверждать, что наблюдаемые деградационные явления при катодной поляризации обусловлены теми же процессами, которые ответственны за возбуждение электролюминесценции, что ставит под сомнение трактовку известного в литературе эффекта тьюнинга (англ. tuning) как результата чисто электронного процесса в пористом кремнии.

## 1. Введение

Электролюминесценция (ЭЛ) пористого кремния (ПК) при катодной поляризации в контакте с электролитом наблюдается в растворах, содержащих сильные окисляющие реагенты, такие как персульфат-ионы  $S_2O_8^{2-}$  [1–7].

Источником ЭЛ является излучательная рекомбинация в Si-нанокристаллитах электронов, поставляемых из катодно-смещенной подложки, с дырками, инжектируемыми в ПК сульфат-радикалами. Предполагается, что реакция восстановления персульфат-иона включает две стадии:



В реакции (1) происходит захват электрона, находящегося в зоне проводимости кристаллита  $l_{cb}$ , с образованием сульфат-радикала  $SO_4^{-\bullet}$ . Последний является сильным окислителем и способен инжектировать дырку  $h_{vb}$  в валентную зону кристаллита (реакция (2)). Затем инжектированная дырка, в случае присутствия в кристаллите электрона в зоне проводимости, может рекомбинировать с ним, излучая квант света  $h\nu$ :



Интересным и важным с точки зрения выяснения механизма ЭЛ ПК, является так называемый эффект тьюнинга (англ. tuning), проявляющийся в зависимости положения максимума спектра ЭЛ от величины приложенного потенциала: при увеличении катодного смещения спектр ЭЛ движется в коротковолновую область,

интенсивность ЭЛ сигнала при этом также изменяется [1,3–6].

Исследованию механизма тьюнинга катодной ЭЛ посвящены работы [4,5]. В работе [4] предложена модель, объясняющая эффект тьюнинга изменением числа электронов в зоне проводимости кристаллитов при вариации потенциала. Согласно этой модели, сигнал ЭЛ для кристаллита данного размера возникает при потенциале, когда оказывается возможной инжекция электронов из подложки в зону проводимости кристаллита. Инжекция дырок осуществляется радикалами  $SO_4^{-\bullet}$ , образование которых происходит при восстановлении ионов  $S_2O_8^{2-}$  на поверхности кристаллита. Затем электрон-дырочные пары в кристаллите рекомбинируют с испусканием квантов света. При дальнейшем увеличении катодного смещения темп инжекции электронов в кристаллит возрастает настолько, что становится возможной инжекция электрона во время существования возбужденного состояния. В этом случае происходит быстрая безызлучательная рекомбинация электрон-дырочной пары с передачей энергии третьему носителю — электрону (ожепроцесс). Значение потенциала, при котором начинается инжекция электронов, зависит от размера кристаллита, поскольку ширина запрещенной зоны и, следовательно, величина барьера при инжекции возрастают при уменьшении размера кристаллита. Таким образом, при увеличении катодного смещения происходит последовательное возбуждение, а затем гашение ЭЛ сигнала в кристаллитах различного размера — от больших размеров к меньшим, что обуславливает наблюдаемый эффект тьюнинга.

Как заявляют авторы работ [4,5], положение максимума ЭЛ спектра определяется единственно приложенным смещением, при этом отмечается необратимое изменение интенсивности сигнала ЭЛ при повторных сканиро-

<sup>¶</sup> E-mail: saren@mainpgu.karelia.ru

ваниях потенциала. Авторы связывают такое поведение ЭЛ сигнала с окислением поверхности ПК.

В отличие от [4], в работе [7] отмечается невозможность эффекта тьюнинга ЭЛ при повторном сканировании не только в отношении интенсивности, но и для зависимости положения максимума ЭЛ спектра от величины смещения. В этой же работе наблюдался длинноволновый сдвиг ЭЛ спектра при постоянном потенциале подложки. Авторы [7] не связывают наблюдаемый эффект с окислением ПК, ссылаясь на анализ спектров вторичных ионов: профили объекта, полученные до и после процесса катодной ЭЛ, свидетельствовали о неизменной концентрации кислорода в слое ПК. Однако данный факт не может служить убедительным доводом против предположения об окислении ПК при катодной ЭЛ, так как изначальная концентрация кислорода в слое была высока и могла значительно превышать возможный эффект окисления при катодной ЭЛ.

Представленные в данной работе результаты свидетельствуют, что в процессе катодной поляризации ПК в электролите, содержащем персульфат-ионы, происходит необратимая деградация люминесцентных свойств объекта, которая сопровождается изменением химического состава поверхности ПК. Это затрудняет трактовку эффекта тьюнинга как результата чисто электронного процесса в пористом кремнии.

## 2. Методика эксперимента

В работе исследовались образцы ПК, полученные анодным электрохимическим травлением полированных пластин монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, с удельным сопротивлением  $0.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и ориентацией (111). Травление проводилось в течение 5 мин, при постоянном токе плотностью  $100 \text{ mA/cm}^2$ , в смеси 49% плавиковой кислоты и изопропилового спирта, в равных частях по объему. В процессе травления осуществлялась подсветка для генерации неосновных носителей. Затем образцы помещались на 10 мин в откачиваемую камеру для удаления жидкой фазы из пор.

Исследование катодной ЭЛ проводилось в контакте с водным электролитом состава  $0.1 \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 : 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$  по объему, с добавлением изопропилового спирта (пропанол-2) в количестве 50% от общего объема раствора для улучшения смачиваемости поверхности ПК электролитом. В качестве контрэлектрода использовалась платиновая фольга. Площадь образца, находящаяся в контакте с электролитом, составляла  $\approx 1.3 \text{ см}^2$ . Все потенциалы в работе даны относительно платинового контрэлектрода.

До и после измерения ЭЛ отклика в электролите производилась регистрация фотолюминесцентных (ФЛ) спектров образцов в вакууме (1 Па). Возбуждение ФЛ осуществлялось в узкой полосе энергии квантов вблизи 4 эВ при мощности  $\approx 1 \text{ мВт/cm}^2$ . Спектры ФЛ и ЭЛ кор-

ректировались на чувствительность спектрометрической системы.

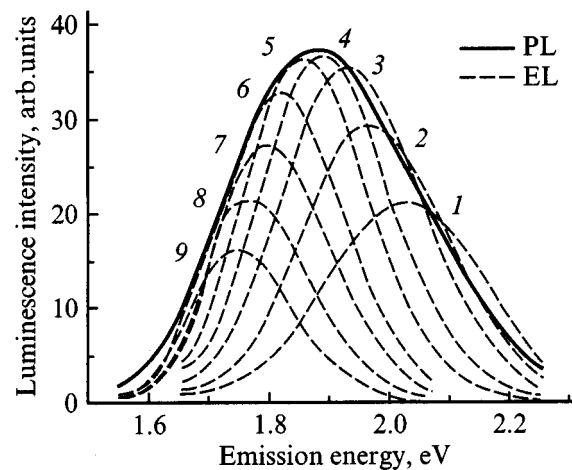
Измерение спектров пропускания образцов ПК в инфракрасной (ИК) области проводилось на двухлучевом спектрофотометре Spesord M-80, в канал сравнения которого помещалась кремниевая пластина без слоя ПК.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

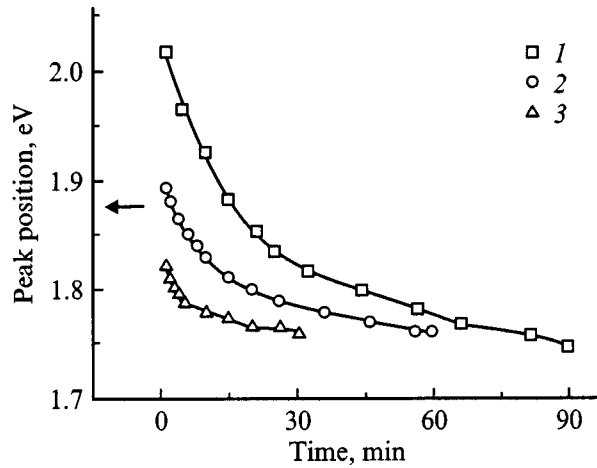
На рис. 1 представлены спектр ФЛ (жирная линия) и серия спектров ЭЛ (пунктир) образца ПК. Приведенный спектр ФЛ соответствует свежеприготовленному состоянию объекта и нормирован на максимальное значение ЭЛ сигнала. Измерение сигнала катодной ЭЛ осуществлялось в условиях протекания в цепи постоянного тока плотностью  $0.77 \text{ mA/cm}^2$ , в течение 1.5 ч. Спектр ЭЛ монотонно смещался в длинноволновую сторону со временем воздействия. Напряжение на ячейке в течение эксперимента находилось в пределах  $-3.05 \pm 0.05 \text{ В}$ .

Контур исходного ФЛ спектра (нормированного на максимум ЭЛ сигнала) является огибающей для спектров ЭЛ, зарегистрированных в разные моменты времени от начала воздействия (рис. 1). Подчеркнем, что внешне аналогичная картина наблюдалась в [6], однако серия спектров ЭЛ была получена при вариации потенциала подложки. В рамках квантово-размерной гипотезы люминесценции ПК, в обоих случаях можно говорить о возбуждении ЭЛ в части ансамбля распределенных по размеру кристаллитов, способных люминесцировать.

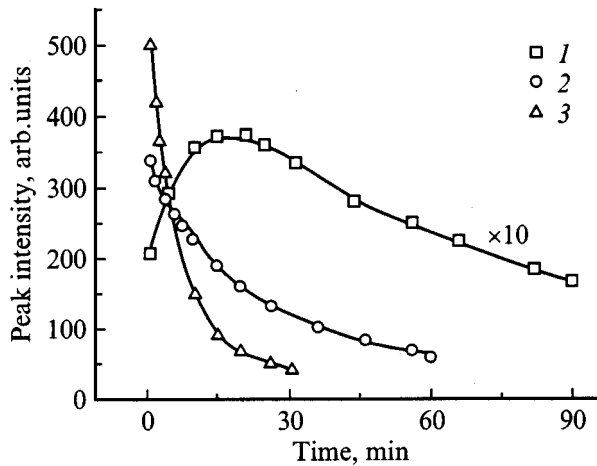
Типичный диапазон вариации напряжения, в котором наблюдался тьюнинг ЭЛ, составляет  $(0.5-0.6) \text{ В}$  [4,6]. Очевидно, в нашем случае оказывается невозможным объяснить длинноволновый сдвиг спектра ЭЛ (назовем его псевдо-тьюнингом) изменением потенциала, так как



**Рис. 1.** Исходный спектр ФЛ (сплошная линия) образца ПК на *n*-подложке и серия спектров ЭЛ (пунктир), полученных при воздействии постоянного тока плотностью  $0.77 \text{ mA/cm}^2$ . Нумерация спектров ЭЛ дана от начала воздействия.



**Рис. 2.** Эволюция положения максимума спектра ЭЛ при трех последовательных воздействиях в режиме постоянного тока. Стрелкой отмечено положение максимума ФЛ спектра для исходного состояния образца. Соответствующие напряжения на ячейке:  $-3.05$ ,  $-4.75$ ,  $-5.95(\pm 0.05)$  В. Плотность тока,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 — 0.77, 2 — 3.85, 3 — 7.70.



**Рис. 3.** Изменение интенсивности в максимуме спектров катодной ЭЛ при трех последовательных воздействиях в режиме постоянного тока. Плотность тока,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 — 0.77, 2 — 3.85, 3 — 7.70.

напряжение на ячейке за время эксперимента изменилось не более чем на 0.1 В.

Данный образец был подвергнут еще двум последовательным воздействиям в режиме постоянного тока: при плотностях тока 3.85 и 7.7  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (соответствующие значения напряжения:  $-4.75 \pm 0.05$  и  $-5.95 \pm 0.05$  В). Кинетики изменения положения и интенсивности ЭЛ спектра представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

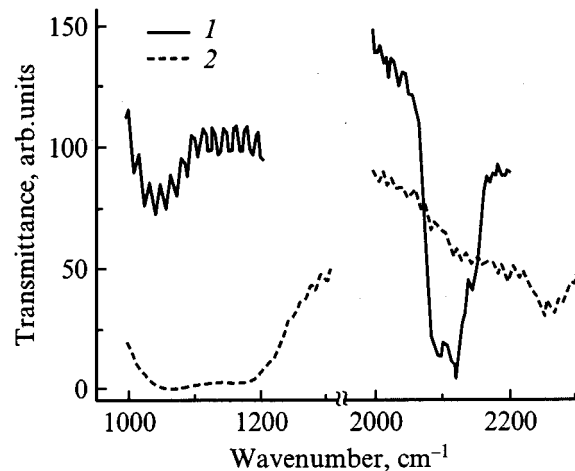
По данным рис. 2 увеличение катодного смещения при последующих воздействиях приводит к коротковолновому сдвигу максимума ЭЛ спектра относительно значения, полученного в конце предыдущего воздействия, при меньшем напряжении. Однако положение максимума ЭЛ

спектра, регистрируемое в начале каждого следующего воздействия, необратимо смещается в длинноволновую область. Спектр ФЛ, измеренный после трех описанных воздействий, обнаружил смещение максимума в длинноволновую сторону (от 1.88 до 1.82 эВ) и падение интенсивности в максимуме в 3 раза от исходной. Также отметим увеличение скорости падения сигнала ЭЛ при увеличении возбуждающего тока (рис. 3).

Вероятной причиной наблюдаемой деградации люминесцентных свойств ПК при катодной ЭЛ является окисление поверхности кристаллитов. Присутствие дырок в приповерхностном слое кремния вызывает электрохимическое окисление в электролитах, подробно изученное для анодной поляризации [8]. При катодной поляризации дырки инжектируются в валентную зону кристаллитов сульфат-радикалами  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , поэтому можно ожидать окисления поверхности кристаллитов, участвующих в ЭЛ.

Данное предположение подтверждается измерением спектров ИК пропускания в областях поглощения Si–O ( $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) и Si–H ( $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ ) связей. На рис. 4 представлены спектры ИК пропускания для образца ПК в свежеприготовленном состоянии и после катодной поляризации.

В свежеприготовленном состоянии поверхность ПК пассивирована гидридными связями, о чем свидетельствует наличие хорошо выраженной полосы поглощения в области  $2050\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ , состоящей из трех более узких полос, соответствующих модам растяжения связей Si–H<sub>n</sub> ( $n = 1, 2, 3$ ) на поверхности кремния. Спектр ИК пропускания для образца ПК после катодной поляризации обнаруживает почти полное исчезновение поглощения в данной области.



**Рис. 4.** Трансформация спектров ИК пропускания в областях Si–O–Si ( $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) и Si–H<sub>n</sub> ( $n = 1, 2, 3$ ) ( $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ ) связей для образца ПК в свежеприготовленном состоянии (1) и после катодной ЭЛ (2). „Тонкая“ структура в спектре пропускания, отчетливо заметная в длинноволновой полосе, обусловлена интерференционными эффектами.

Величина поглощения в полосе  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  определяется концентрацией Si–O–Si-связей. Из рис. 4 видно, что для образца ПК, подвергнутого катодной поляризации, поглощение в указанной области возросло более чем в сто раз по сравнению со свежеприготовленным состоянием.

Таким образом, можно предполагать, что в процессе катодной ЭЛ на поверхности люминесцирующих кристаллитов происходит рост окисной фазы, сопровождающийся потерей гидридного покрова, изначально пассивирующего кристаллиты. Изменение пассивации поверхности приводит к наблюдаемой деградации люминесцентных свойств объекта. Псевдо-тьюнинг ЭЛ при постоянных внешних условиях (смещение, ток) можно объяснить „выключением“ окисленных кристаллитов из процесса ЭЛ: образование окисной фазы на поверхности кристаллита блокирует дальнейший обмен зарядами с ионами в электролите. В рамках модели [4] можно предположить, что инжекция электронов в окисленные кристаллиты также затрудняется ввиду увеличения энергетического барьера, и концентрация электронов в зоне проводимости кристаллитов данного размера падает с ростом окисной фазы. Таким образом, кристаллиты с большей энергией свечения перестают излучать, а кристаллиты с меньшей энергией становятся активными. Вероятность окисления больше у кристаллитов, которые в данный момент излучают, поскольку дырки, инжектированные в кристаллиты, где велика заселенность электронами, рекомбинируют безызлучательным образом (оже-рекомбинация), не успев вызвать окисление.

Сравнение квантовых эффективностей ФЛ и ЭЛ показывает, что лишь небольшое число люминесцирующих кристаллитов в ПК возбуждается при катодной поляризации. Располагая данными об интенсивностях сигналов ФЛ и ЭЛ, регистрируемых в одинаковых условиях сбора излучения от объекта, оказалось возможным оценить величину отношения внешних квантовых эффективностей ФЛ и ЭЛ. Квантовую эффективность ФЛ  $\eta_{\text{PL}}$  принято определять как число высвеченных квантов на один квант возбуждающего излучения. Квантовую эффективность ЭЛ  $\eta_{\text{EL}}$  определим как число высвеченных квантов света на протекающий во внешней цепи элементарный заряд. Расчет, проведенный согласно этим определениям, дает величину отношения  $\eta_{\text{PL}}/\eta_{\text{EL}}$  около 15 для состояния объекта, соответствующего началу первого воздействия на рис. 2, т.е. при наименьшей степени деградации люминесцентных свойств.

С этим результатом коррелирует наблюдение сравнительно небольшого падения интенсивности ФЛ при существенном изменении эффективности ЭЛ. Эта же причина позволяет объяснить результаты, отраженные на рис. 2: возможность наблюдения ЭЛ с энергией пика спектра большей, чем энергия пика спектра, зарегистрированная в предыдущем измерении, при увеличении тока и катодного смещения. При данном напряжении при катодной поляризации участвует наиболее доступная часть кристаллитов. При увеличении тока и напряжения

возможно возбуждение ЭЛ в менее доступных для протекания тока фрагментах ПК.

## 4. Заключение

Проведено исследование временной эволюции спектров катодной ЭЛ ПК на подложке *n*-Si в электролите, содержащем персульфат-ионы  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , в гальваностатическом режиме. Показано, что в процессе катодной поляризации происходит необратимое изменение люминесцентных свойств ПК, проявляющееся в уменьшении интенсивности ЭЛ сигнала и в длинноволновом сдвиге спектра ЭЛ со временем воздействия при практически неизменном потенциале кремниевой подложки. Временной дрейф люминесцентных параметров сопровождается изменением спектров ИК пропускания, свидетельствующим о замещении гидридного покрова кремний-кислородными комплексами на поверхности ПК. Полученные данные позволяют дать следующее объяснение псевдотьюнинга при катодной поляризации в присутствии персульфат-ионов. Формирование окисной фазы приводит к затруднению биполярной инжекции носителей в люминесцентно-активные кристаллиты. Изменение в перколяционном процессе будет наиболее выраженным для малоразмерной фракции ансамбля люминесцирующих нанокристаллитов, приводя к смещению полосы ЭЛ.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox, L. Taylor. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2563 (1992).
- [2] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков. *ФТП*, **31**, 844 (1997).
- [3] L.M. Peter, R.I. Wielgosz. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 806 (1996).
- [4] L.M. Peter, D.J. Riley, R.I. Wielgosz, P.A. Snow, R.V. Penty, I.H. White, E.A. Meulenkaamp. *Thin Sol. Films*, **276**, 123 (1996).
- [5] L.M. Peter, D.J. Riley, P.A. Snow. *Electrochem. Commun.*, **2**, 461 (2000).
- [6] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain, J.C. Vial. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3371 (1994).
- [7] Ji-Eun Lim, Won-Seok Chae, Yeonhee Lee, Kang-Jin Kim. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 647 (1997).
- [8] A.G. Revesz. *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 629 (1967).

Редактор Л.В. Беляков

## Electroluminescence from porous silicon cathodically biased in persulphate solution: degree of reversibility of the tuning effect

A.A. Saren, S.N. Kuznetsov, V.B. Pikulev, Yu.E. Gardin, V.A. Gurtov

Petrozavodsk State University,  
185640 Petrozavodsk, Russia

**Abstract** The temporary evolution of cathodic electroluminescence spectra from porous silicon in electrolyte containing persulphate-ions  $S_2O_8^{2-}$  is investigated in galvanostatic regime. It is shown, that under cathodic polarization irreversible changes of luminescent properties of porous silicon are happening. This results in reduction of the intensity and long-wave shift of the electroluminescence spectrum at practically constant potential (pseudo-tuning). The irreversibility of luminescent parameters change is attributed to competing electrochemical oxidation of the surface of porous silicon resulting in difficulty of bipolar injection of carriers into luminescent-active crystallites. The results of the work allow to assert, that the same processes, which are responsible for electroluminescence excitation, cause the degradation effects observed under cathodic polarization. This makes doubtful interpretation of known in the literature tuning effect as a result of only electronic process in porous silicon.