

УДК 621.378.35

PACS number(s): 73.20.Dx, 85.42.+m

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

І. Оленич

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна*

Дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) поруватого кремнію (ПК) засвідчили наявність на поверхні вбудованого просторового заряду, величина якого суттєво залежала від технологічних умов формування ПК і його параметрів: товщини, поруватості та ступеня окиснення поверхні. Виявлено зв'язок між спектрами фотолюмінесценції (ФЛ) ПК і його термоелектретними властивостями. Досліджено вплив електричного поля на інтенсивність і спектральне положення максимуму смуги ФЛ шарів ПК. Аналіз спектрів ФЛ свідчив про прояв декількох механізмів рекомбінації носіїв заряду в ПК. Створено модель світловипромінювання ПК, яка підтверджується результатами досліджень ФЛ.

*Ключові слова:* поруватий кремній, перенесення зарядів, фотолюмінесценція, рекомбінація носіїв, електричне поле.

Найцікавішою властивістю поруватого кремнію є його здатність випромінювати у видимій області спектра. Зміни спектрів свічення і післясвічення було видно ще на початкових етапах дослідження цього матеріалу, однак дотепер не зрозуміло, чи спектр складається з декількох смуг, які сильно перекриваються (відповідно, з декількох, близьких за своєю природою, центрів свічення), чи з неперервного континууму смуг. Без вирішення цього питання неможливо домогтися стабільності свічення поруватого кремнію, оскільки не з'ясовано як змінюється концентрація центрів з часом і зовнішніх взаємодій [1, 2]. Дослідження спектрів фотолюмінесценції поруватого кремнію за різних умов дає інформацію про електронну структуру, механізми поглинання світла та рекомбінації носіїв заряду. Вивчення електричних характеристик та електротранспортних властивостей шарів ПК допоможе краще зрозуміти природу видимого випромінювання матеріалу.

З метою дослідження світловипромінювальних властивостей ПК використовували зразки з різною товщиною поруватих шарів (5–20 мкм) і різним ступенем поруватості (20–70 %), отримані на кремнієвих підкладках як *n*- так і *p*-типу провідності. Формування шарів ПК відбувалось за стандартною методикою електрохімічного анодування в гальваностатичному режимі з такими умовами: густина анодного струму становила 10–60 мА/см<sup>2</sup>, час анодизації – 10–30 хв для

різних зразків. Для стимулювання генерації дірок в приповерхневому шарі кремнієвого зразка використовували опромінення білим світлом. Як електроліт під час анодування типowo застосовували етанольний розчин фтористоводневої кислоти зі співвідношенням компонентів  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$ . Після електрохімічної обробки робочу поверхню промивали дистильованою водою.

Дослідження вольт-амперних характеристик структур на основі ПК під час проходження струму через структуру в напрямі, перпендикулярному до поверхні (рис. 1), виявили різноманітні види характеристик, які залежать від товщини і ступеня поруватості шару ПК, властивостей підкладки та температури.

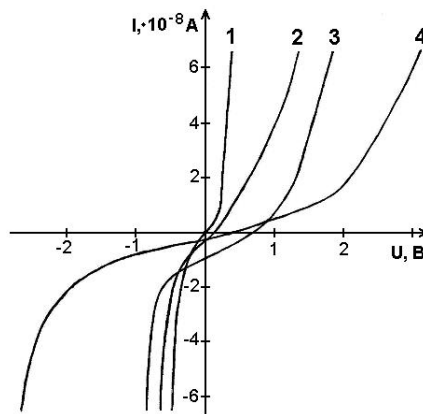


Рис. 1. ВАХ структур на основі ПК під час проходження струму через структуру в напрямі, перпендикулярному до поверхні за кімнатної температури: 1 – ПК/pSi (умови формування  $j=15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=10 \text{ хв}$ ); 2 – ПК/nSi ( $j=30 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=20 \text{ хв}$ ); 3 – ПК/pSi ( $j=60 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=20 \text{ хв}$ ); 4 – ПК/n<sup>+</sup>Si ( $j=35 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=20 \text{ хв}$ )

Практично у всіх зразків за кімнатних температур простежували існування вбудованого просторового заряду, керованого за знаком і величиною прикладеним полем. Вбудованим зарядом зумовлені особливості ВАХ досліджуваних структур при малих напругах. Це підтвердилось вимірюванням напруги холостого ходу  $U_{\text{xx}}$  і струму короткого замикання  $I_{\text{кз}}$ . У вихідному стані величина  $U_{\text{xx}}$  і  $I_{\text{кз}}$  суттєво залежала від технологічних умов формування шару ПК і його параметрів: товщини, поруватості та ступеня окиснення поверхні і становила 0,1–400 mV і 1–9 nA, відповідно.

За виглядом ВАХ досліджуваних зразків їх можна поділити на дві групи. У зразків першої групи простежували симетричну варисторну ВАХ з ділянкою, зумовленою струмом, обмеженим просторовим зарядом. ВАХ другої групи зразків характеризувалась невеликим випрямленням. Несиметричні ВАХ, властиві діодам, спостерігались при зміні полярності і володіли експоненціальними залежностями, які характерні для бар'єрів Шотткі зі зворотним пробоем у від'ємній гілці. Така залежність свідчить про термоемісійний механізм струму з участю поверхневих станів. Простежувані особливості вольт-амперних характеристик свідчили про наявність у структурах на основі ПК неглибоких квантових ям, структурно пов'язаних з повільними пастками.

Фотолюмінесцентні властивості шарів ПК досліджували на стандартному оптичному обладнанні. Люмінесценція збуджувалась за допомогою імпульсного азотного лазера ЛГИ-21 з довжиною хвилі випромінювання  $\lambda=337$  нм і тривалістю імпульсів 8 нс. Світловипромінювання ПК реєстрували через оптичний світлофільтр ЖС-17, який відсікав свічення плазми за допомогою ґраткового монохроматора МДР-12 і фотоелектронного помножувача ФЕП-77. Спектри ФЛ коректували з урахуванням спектральної чутливості установки. Спектри ФЛ поруватих шарів досліджували в спектральному діапазоні 500–850 нм і температурному інтервалі 80–300 К. Вимірювали спектри ФЛ у вакуумі і на повітрі, однак суттєвої різниці між цими спектрами не помічено.

У ході досліджень спектрів ФЛ зразків ПК, які були піддані поляризації за температур рідкого азоту (дослідження ВАХ у разі азотних температур), виявили зміщення положення максимуму смуги випромінювання в короткохвильову область (рис. 2). При цьому смуга ФЛ звужувалася за рахунок зменшення інтенсивності довгохвильової ділянки спектра. За допомогою аналізу спектрів ФЛ шарів ПК було виявлено суперпозицію двох груп смуг видимого випромінювання з максимумами в області енергій 1,9–2,0 еВ та 1,65–1,75 еВ. Про реєстрацію двох смуг ФЛ ПК методом спектроскопії з часовим розділенням повідомляли в дослідженні [3]. Такий характер спектрів ФЛ може бути пояснений не лише квантово-розмірними ефектами в системі нанокристалітів різних розмірів, але і впливом локалізованих станів в забороненій зоні ПК.

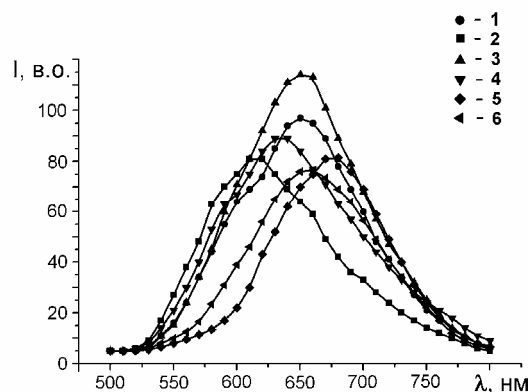


Рис. 2. Спектри ФЛ структур ПК/*p*-Si (1, 2) і ПК/*n*-Si (3, 4, 5, 6) у випадку збудження азотним лазером; після поляризації за азотних температур – (2, 4); після компенсації вбудованого заряду на поверхні ПК шляхом короткого замикання – (6)

Аналізуючи спектри ФЛ різних зразків ПК, можна побачити кореляцію між інтенсивністю довгохвильової ділянки спектрів ФЛ і величиною вбудованого просторового заряду, який було виявлено в цих зразках. Зменшення величини вбудованого просторового заряду шляхом закорочення контакту на поверхні ПК з кремнієвою підкладкою спричинило зменшення інтенсивності довгохвильової ділянки спектра ФЛ і зміщення положення максимуму в бік більших енергій (рис. 2, крива 6). У випадку вимірювання спектрів ФЛ після тривалого (5 діб) перебування зразка в режимі “короткого замикання” інтенсивність випромінювання була ще меншою і було простежено подальше короткохвильове зміщення максимуму смуги ФЛ на  $\Delta\lambda=20$  нм відносно початкового положення

спектрального максимуму.

Зміщення спектрального максимуму ФЛ шарів ПК логічно пов'язати із зміною приповерхневого електричного поля. Для підтвердження цієї гіпотези було досліджено спектри ФЛ у випадку подачі на зразок ПК як прямого, так і зворотного зміщення. Зміна спектра світловипромінювання структури ПК/*p*-Si, яка мала мінімально вбудований заряд, під впливом зовнішнього потенціалу зображена на рис. 3.

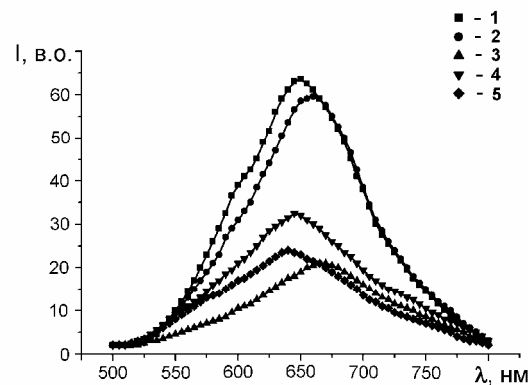


Рис. 3. Спектри ФЛ структури ПК/*p*-Si під впливом зовнішнього потенціалу: 1 – вихідний зразок; 2 – зворотне зміщення 20 В (струм через структуру становив  $I=8$  mA); 3 – зворотне зміщення 40 В ( $I=26$  mA); 4 – пряме зміщення 30 В ( $I=12$  mA); 5 – пряме зміщення 30 В ( $I=4,5$  mA) після повного гасіння ФЛ

У випадку подання на ПК позитивного потенціалу (зворотне зміщення) інтенсивність ФЛ зменшувалась, а максимум смуги зміщувався в довгохвильову ділянку спектра на  $\Delta\lambda=10-15$  нм (спектри 2 і 3). Збільшення напруги зумовило зростання струму через структуру і суттєве гасіння ФЛ. У випадку зміни полярності прикладеної до зразка напруги (пряме зміщення) було простежено зміщення спектрального максимуму випромінювання в короткохвильову область на  $\Delta\lambda=5-10$  нм відносно положення максимуму ФЛ вихідного зразка (спектри 4 і 5). Підвищення різниці потенціалів до 50 В спричинило різке збільшення струму через структуру від 29 mA в початковий момент часу до 75 mA через кілька секунд і повне гасіння ФЛ. Однак деградація ФЛ була зворотною. Свічення шарів ПК було частково відновлено після припинення поляризації зразка. При повторній поляризації спостерігались менші струми через структуру і дещо менша інтенсивність ФЛ.

Зменшення інтенсивності ФЛ шарів ПК могло відбуватись не лише через збільшення концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації, але і завдяки підвищенню температури зразка під час проходження через нього електричного струму. Зменшення густини струму через зразок шляхом контакту зі всією поверхнею ПК металічного електрода дало змогу унеможливити вплив температури на процеси, які відбуваються в поруватому шарі під дією електричного поля. Однак, у такому випадку проводили почергові поляризацію і спектроскопічні дослідження. На рис. 4 зображені спектри ФЛ структури ПК/*n*-Si,

поляризовані описаним методом.

Еволюція спектрів ФЛ під впливом електричного поля була такою ж, який описано у попередніх дослідженнях. Після поляризації зразка за напруги 50 В протягом 30 хв (струм через структуру становив 30 мкА) інтенсивність ФЛ в максимумі зменшувалась приблизно в два рази, а положення максимуму смуги випромінювання зміщувалось в короткохвилеву ділянку спектра на  $\Delta\lambda=20$  нм.

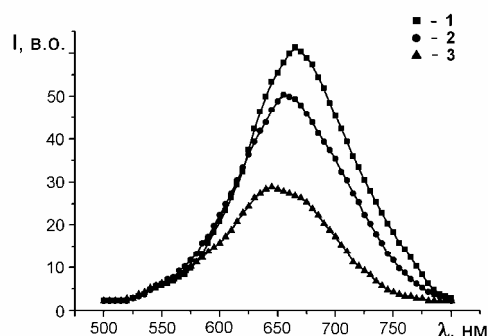


Рис. 4. Спектри ФЛ структури ПК/*n*-Si під впливом зовнішнього електричного поля: 1 – вихідний зразок; 2 – пряме зміщення 20 В (струм через структуру становив  $I=30$  мкА); 3 –пряме зміщення 50 В ( $I=220$  мкА)

Отримані результати дослідження спектрів видимої ФЛ шарів ПК дали змогу припустити, що положення максимуму смуги випромінювання визначається розмірами кремнієвих кристалітів, а інтенсивність суттєво залежить від співвідношення випромінювального і безвипромінювального каналів рекомбінації в об'ємі і на поверхні кристалітів. Беручи до уваги високорозвинену поверхню шарів ПК, потрібно врахувати також присутність локалізованих станів. У такій структурі на вигляд спектрів ФЛ впливають як фундаментальні причини (модифікація електронного спектра нанокристалітів кремнію за рахунок квантово-розмірного ефекту), так і властивості реальних структур (локалізація носіїв на інтерфейсах, релаксація на поверхні).

Ці експериментальні результати можна пояснити в рамках такої моделі. Згідно з прийнятими уявленнями, основне поглинання світла відбувається в об'ємі кремнієвих наноструктур, які формують шар ПК. Частина електронів зони провідності випромінювально рекомбінує з локалізованими на поверхні кремнієвих нанокристалітів дірками, утворюючи смугу випромінювання з максимумом в області енергій 1,9–2,0 еВ. Випромінювальна рекомбінація іншої частини електронів відбувається через локалізовані стани, виникнення яких зумовлене низкою причин, в тому числі неупорядкованістю структури, наявністю кисневих і водневих зв'язків на поверхні ПК. Така рекомбінація відповідальна за довгохвилеву компоненту спектра ФЛ (з максимумом – 1,65–1,75 еВ). Існування в забороненій зоні ПК локалізованих станів з енергією активації 0,2–0,4 еВ було зареєстровано незалежними дослідженнями термостимульованої деполіризації [4] і термостимульованої провідності [5] шарів ПК.

Зазначимо, що поряд з випромінювальною рекомбінацією електрони зони

провідності безвипромінювально рекомбінують на обірваних зв'язках кремнію або їх захоплюють глибші пастки. Цим пояснюють спостережуваний квантовий вихід фотолюмінесценції ПК до 10%.

Під дією електричного поля відбувається викривлення енергетичних зон поруватого кремнію (рис. 5), що своєю чергою, змінює заселеність локалізованих рівнів в приповерхневому шарі.

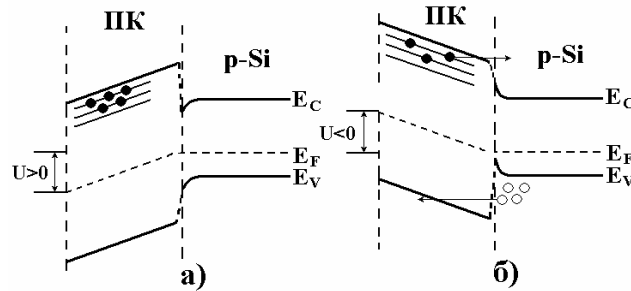


Рис. 5. Схематичне зображення енергетичних рівнів в ПК і p-Si у випадку позитивного потенціалу на поруватому шарі (а) і негативного потенціалу на поруватому шарі (б)

У випадку позитивного потенціалу на ПК заселеність рівнів зростала і, як наслідок, вклад довгохвильової компоненти ФЛ збільшувався. Якщо викривлення зон зумовлювало в приповерхневому шарі спустошення локалізованих станів (негативний потенціал на ПК), то концентрація центрів свічення, здатних брати участь в люмінесценції, могла суттєво зменшитись. Інтегральна інтенсивність довгохвильової компоненти зменшувалась, а спектральний максимум випромінювання зміщувався в область більших енергій. Спостережуване зменшення інтенсивності ФЛ ПК могло бути спричинене як нагріванням структури внаслідок проходження електричного струму, так і трансформацією центрів свічення в канали безвипромінювальної рекомбінації під дією високої напруженості електричного поля в нанорозмірних кремнієвих структурах.

Схожий вплив приповерхневого електричного поля, створеного позитивним вбудованим зарядом, на спектри ФЛ, простежували для зразків ПК, які мали значною величиною напруги холостого ходу  $U_{xx}$ . Компенсація такого заряду шляхом тривалого закорочення контакту на поверхні ПК з кремнієвою підкладкою привела до зменшення заселеності локалізованих станів і, відповідно, інтенсивності довгохвильової компоненти спектра ФЛ.

Неелементарність спектрів ФЛ шарів ПК, велика ширина смуг вказують не лише на дисперсію розмірів нанокристалітів ПК, але і на прояв декількох механізмів рекомбінації. В експериментально отримані спектри ФЛ вносять вклад як рекомбінація електронів зони провідності нанокристалітів кремнію, так і випромінювальні переходи через локалізовані стани в забороненій зоні.

Електричне поле може змінювати заселеність таких локалізованих станів, а отже, концентрація центрів свічення, здатних брати участь в люмінесценції, може суттєво змінюватись. З цим і можна пов'язати спостережуваний вплив електричного поля на інтенсивність і спектральне положення максимуму смуги ФЛ шарів ПК.

1. *Lehman V., Jobst B., Muschik T., Kux A.* et al. Correlation between optical properties and crystallite size in porous silicon // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32. P. 2095–2099.
2. *Bisi O., Ossicini S., Pavesi L.* Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surface Science Reports.* 2000. Vol. 38. P. 1–126.
3. *Андреанов А.В., Ковалев Д.И., Шуман В.Б., Ярошецкий И.Д.* Время-разрешенная фотолюминесценция пористого кремния // *Физика и техника полупроводников.* 1993. Т. 27. № 1. С. 136–140.
4. *Monastyrskii L.S., Lesiv T.I., Olenych I.B.* Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 343–344. P. 335–337.
5. *Григорьев Л.В., Григорьев И.М., Заморянская М.В.* и др. Транспортные свойства термически окисленного пористого кремния // *Письма в Журнале технической физики.* 2006. Т. 32. № 17. С. 33–41.

## ELECTRICAL FIELD INFLUENCE ON THE POROUS SILICON LIGHT-EMITTING PROPERTIES

I. Olenych

*Ivan Franko L'viv National University,  
Dragomanova, 50, 79005 L'viv, Ukraine*

Porous silicon current-voltage characteristics investigated shown the presence of the positive charge incorporated on the surface. Magnitude of this charge essentially depends on the porous silicon technological forming conditions and parameter such as thickness, porosity and surface oxidations. Relation between porous silicon photoluminescence and thermoelectric properties was established. The influence of the electrical field on the porous silicon layers photoluminescence intensity and spectral situation was studied. The photoluminescence spectra analysis shows the presence of the set of mechanisms of the charge recombination in porous silicon. The model of porous silicon light-emitting was created.

*Key words:* porous silicon, charge transferring, photoluminescence, charge recombination, electrical field.

Стаття надійшла до редколегії 25.01.2007

Прийнята до друку 26.02.2007