

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЭРБИЕМ

© *М. С. Бреслер, О. Б. Гусев, Б. П. Захарченя, П. Е. Пак, Н. А. Соболев,
Е. И. Шек, И. Н. Яссиеевич, М. И. Маковийчук*, Е. О. Паршин**

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

*Институт микроэлектроники Российской академии наук,
150007 Ярославль, Россия

(Получена 15 июня 1995 г. Принята к печати 15 сентября 1995 г.)

Исследована электролюминесценция фотодиодов из кремния, легированного эрбием методом ионной имплантации, при прямом смещении $p-n$ -перехода. Обнаружена корреляция между интенсивностями электролюминесценции свободных экситонов и ионов эрбия в зависимости от тока накачки. Из анализа экспериментальных результатов предложена модель возбуждения f -оболочки оптически активных ионов эрбия, основанная на предположении, что возбуждение ионов эрбия происходит через связывание (захват) свободных экситонов на нейтральный донорный уровень, образованный эрбий-кислородным комплексом с последующим оже-возбуждением f -оболочки эрбия при рекомбинации связанныго экситона. Предложенная модель позволяет описать полученные экспериментальные результаты.

Введение

Исследование кремния, легированного эрбием, вызывает в последнее время значительный интерес в связи с предполагаемой возможностью использования этого материала в светодиодах, интегрируемых в кремниевую электронику и излучающих на длине волны 1.54 мкм, отвечающей минимуму поглощения в волоконно-оптических линиях связи на плавленом кварце [1].

Впервые электролюминесценция кремния, легированного эрбием, наблюдалась при 77 К Энненом и др. [2]. Недавно появилось сообщение о получении электролюминесценции кремния, легированного эрбием, не только при температуре жидкого азота, но и при комнатной температуре [3,4]. Вместе с тем механизм передачи возбуждения от матрицы кремния ионам эрбия до настоящего времени остается неясным.

В работе [5], посвященной фотолюминесценции, было указано на возможность возбуждения ионов эрбия через экситоны. Прямыми доказательством этого процесса было бы наблюдение взаимосвязи между

интенсивностью люминесценции свободных экситонов и ионов эрбия с изменением уровня накачки. Однако по фотолюминесценции установить связь между люминесценцией ионов эрбия и свободных экситонов затруднительно, так как рекомбинация свободных экситонов происходит не только в области имплантации эрбия, но и в неимплантированном объеме кремниевой матрицы из-за большой диффузионной длины свободных экситонов.

В то же время при электролюминесценции в $p-n$ -структуре при $T = 77\text{ K}$ в n -области (области имплантации эрбия) электроны находятся на глубоких нейтральных донорных уровнях, образованных эрбьевыми комплексами, ниже зоны проводимости на $\sim 170 \div 200\text{ мэВ}$ [1]. В этом случае ток через $p-n$ -переход в основном определяется дырками, и, следовательно, свободные экситоны генерируются и рекомбинируют в n -области (области имплантации эрбия). Поэтому для выяснения механизма возбуждения представляет интерес исследование токовой зависимости интенсивностей линий электролюминесценции ($\Theta\text{Л}$) ионов эрбия и свободных экситонов в структурах, отличающихся концентрацией оптически активных центров Ег.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала для получения светодиодных структур с разной концентрацией оптически активных центров использовались полированые пластины легированного бором $p\text{-Si}$, выращенного методом Чохральского, с удельным сопротивлением $4\text{ Ом} \cdot \text{см}$. Светоизлучающий слой формировался при совместной имплантации эрбия и кислорода с несколькими энергиями на установке High Voltage Engineering Europe B2K. Введение эрбия осуществлялось из металлического источника. В структуру 1 имплантировались только ионы эрбия с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}$, в структуру 2 — ионы эрбия с энергиями $0.8, 1.2, 1.6$ и 2 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}$, а также ионы кислорода с энергиями $0.1, 0.16$ и 0.25 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Температура кремниевых пластин в процессе облучения не превышала 60°C . В результате в структуре 2 формировались идентичные концентрации оптических профилей эрбия и кислорода, но концентрация последнего была примерно на порядок выше. Для устранения радиационных дефектов и активации оптически и электрически активных центров проводился постимплантационный отжиг структур в хлорсодержащей атмосфере при 900°C в течение 30 мин. После отжига в области имплантации эрбия происходит конверсия типа проводимости $p \rightarrow n$. Максимальная концентрация электронов в структурах 1 и 2 составляла $6 \cdot 10^{16}$ и $1.5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ соответственно. Считая, что концентрация оптически активных центров составляет 10% от концентрации электрически активных центров, мы приняли для сравнения с расчетами значения концентрации $0.5 \cdot 10^{16}$ и $1.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ для структур 1 и 2 соответственно.

На эти структуры наносились омические контакты напылением алюминия. Мезаподобный краевой контур диодных структур формировался в процессе химического травления в травителе СР4. Площадь приборной структуры (металлизированного n^+ -слоя) составляла 7 мм^2 . Вольт-амперная характеристика диодной структуры на основе Si:Ег имела ярко выраженный выпрямляющий характер.

Электролюминесценция возбуждалась при приложении в прямом направлении импульсов тока прямоугольной формы частотой 25 Гц. Излучение собиралось с боковой поверхности меза-диода, находившегося в жидком азоте ($T = 77$ К), и анализировалось двойным решеточным спектрометром ДФС-12 с фокусным расстоянием 822 мм. В качестве приемника использовался охлаждаемый германиевый фотодиод, сигнал с которого регистрировался по схеме импульсного синхронного детектирования.

Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a*, *b* представлены две серии спектров ЭЛ (I_{EL} — интенсивность) светодиодов Si:Er, для структур 1 и 2, измеренных при двух токах возбуждения. При малом токе возбуждения, ~ 10 мА, в спектрах ЭЛ доминирует одна линия с длиной волны $\lambda = 1.537$ мкм, отвечающая переходу между *f*-состояниями иона Er. Плечо этой линии при ~ 1.550 мкм соответствует второму наиболее сильному переходу между состояниями эрбия $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$, но структура спектра иона Er не разрешается полностью при 77 К.

С увеличением плотности тока кроме линии эрбия в спектрах появляется линия фононного повторения свободного экситона в кремнии (линия $\lambda = 1.124$ мкм). Широкая полоса люминесценции, наблюдаемая в спектре образца 2, связана с наличием дефектов, по-видимому, не полностью устранных при отжиге. Отметим, что спектры, приведенные на рис. 1, получены без поправки на спектральную зависимость схемы регистрации.

На рис. 2 показаны зависимости интенсивности излучения I_{EL} структур 1 и 2 с длинами волн $\lambda = 1.537$ мкм (линия эрбия) и $\lambda = 1.124$ мкм (линия свободного экситона) от тока J через диод. Как видно из рисунка, интенсивность линии эрбия для структуры 1 с меньшей концентрацией оптически активных центров насыщается на уровне, в 4 раза меньшем, чем для структуры 2. Это примерно соответствует отношению концентраций оптически активных центров в этих двух структурах.

Из рис. 2 также видно, что при малых токах интенсивность экситонной линии для обеих структур слабо зависит от тока накачки и

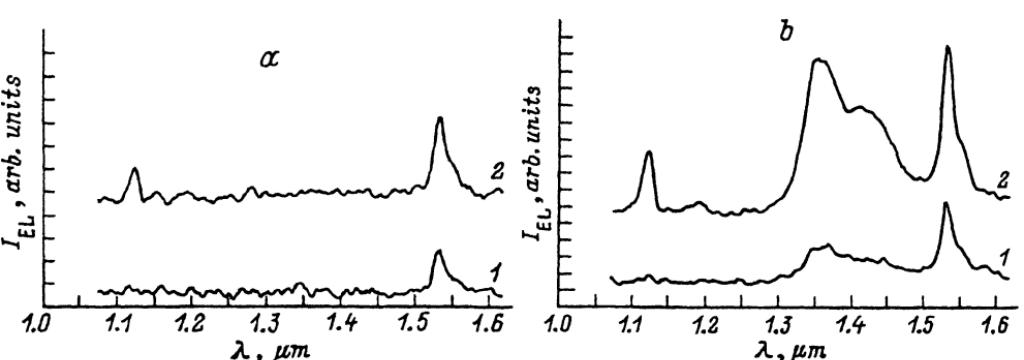


Рис. 1. Спектры электролюминесценции структур 1 (*a*) и 2 (*b*) при токе 10 (1) и 50 (2) мА.

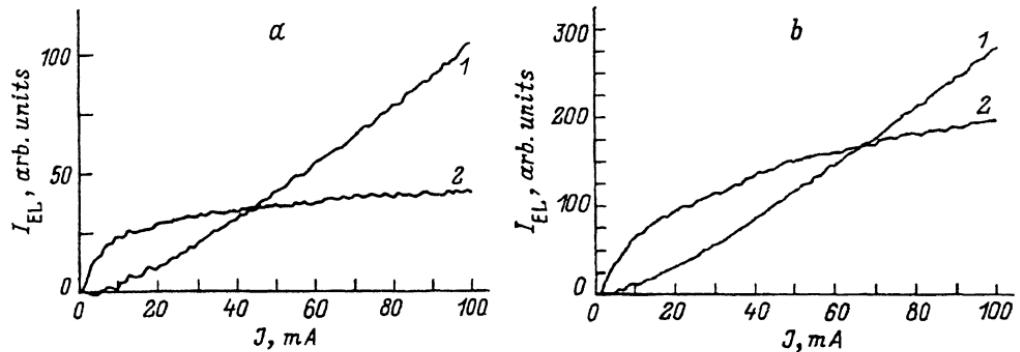


Рис. 2. Зависимости интенсивности электролюминесценции I_{EL} свободных экситонов (1) и ионов эрбия (2) от тока J для структур 1 (а) и 2 (б).

только после насыщения линии эрбия наступает линейный рост линии свободного экситона. Полученные нами экспериментальные результаты несомненно указывают на то, что возбуждение оптически активных ионов эрбия происходит через свободные экситоны.

Теоретическая модель

Предположение о возбуждении ионов эрбия экситонами уже рассматривалось в работе [5], в которой была написана соответствующая система кинетических уравнений. Однако авторы этой работы не исследовали взаимосвязь между интенсивностью люминесценции свободных экситонов и ионов эрбия. Для объяснения этой наблюдавшейся нами взаимосвязи мы предположили, что излучательная рекомбинация свободных экситонов контролируется связыванием их на эрбие-вом центре. Таким образом, в кинетическом уравнении для экситонов необходимо учесть этот процесс. Мы покажем, что в этом случае полученное решение системы кинетических уравнений объясняет наши результаты.

При оптическом или электрическом возбуждении в кремнии рождаются электронно-дырочные пары, которые могут рекомбинировать через различные каналы, из которых мы учтем только квадратичную рекомбинацию

$$\frac{dn}{dt} = G - apr - bnp, \quad (1)$$

где G — скорость генерации электронно-дырочных пар, а два квадратичных члена описывают связывание электронов и дырок в экситоны (первый член) и квадратичную безызлучательную рекомбинацию. Известно, что $a \ll b$ (различие может достигать нескольких порядков величины, что приводит к низкому квантовому выходу люминесценции кремния). Экспериментальные результаты показывают, что при большой концентрации носителей в кремнии скорость рекомбинации отклоняется от линейной и при концентрации $n > 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ описывается квадратичной зависимостью [6]. Механизм такого поведения скорости рекомбинации в кремнии обсуждался в литературе [7].

Изменение числа свободных экситонов описывается уравнением

$$\frac{dn_x}{dt} = anp - \frac{n_x}{\tau_x} - \frac{n_x}{\tau^*} \left(1 - \frac{N_{\text{Er}}^*}{N_{\text{Er}}} \right), \quad (2)$$

где τ_x — время жизни экситона (в принципе как излучательное, так и безызлучательное), N_{Er} — полная концентрация оптически активных ионов эрбия, N_{Er}^* — концентрация возбужденных ионов эрбия. Третий член этого уравнения описывает связывание свободного экситона с нейтральным дефектом, содержащим ион эрбия. При этом τ^* является временем захвата свободного экситона на этот эрбийевый центр и, следовательно, пропорционально концентрации ионов эрбия: $1/\tau^* = cN_{\text{Er}}$, где c — коэффициент захвата. Множитель в скобках описывает процесс насыщения возбужденных ионов эрбия, который в нашей модели одновременно закрывает возможность захвата свободного экситона на эрбийевый центр.

При этом мы полагаем, что время жизни возбужденных ионов эрбия τ_d велико по сравнению с τ^* , и рекомбинация связанного экситона происходит в результате оже-процесса, приводящего к возбуждению f -оболочки иона эрбия. Избыточная энергия при этом скорее всего передается третьему носителю, имеющемуся в комплексе «связанный экситон-нейтральный эрбийевый центр».

Третье кинетическое уравнение описывает возбуждение и девозбуждение f -электронов ионов эрбия Er^{+3} :

$$\frac{dN_{\text{Er}}^*}{dt} = \frac{n_x}{\tau^*} \left(1 - \frac{N_{\text{Er}}^*}{N_{\text{Er}}} \right) - \frac{N_{\text{Er}}^*}{\tau_d}, \quad (3)$$

где τ_d — время девозбуждения иона эрбия (учитывающее как излучательные, так и безызлучательные переходы).

Система (1)–(3) представляет собой систему кинетических уравнений работы [5] со следующим дополнением: в уравнение для экситонов (2) включен член, который процесс взаимодействия экситонов с ионами эрбия формально представляет как непосредственное взаимодействие свободных экситонов с ионами редкоземельного элемента.

В стационарном случае легко находится решение системы:

$$n_x = \frac{1}{2} \left\{ N_0 - N_{\text{eff}} \left(1 + \frac{\tau_x}{\tau^*} \right) + \left[N_0^2 + 2N_0 N_{\text{eff}} \left(1 - \frac{\tau_x}{\tau^*} \right) + N_{\text{eff}}^2 \left(1 + \frac{\tau_x}{\tau^*} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (4)$$

$$N_{\text{Er}}^* = N_{\text{Er}} \frac{n_x}{n_x + N_{\text{eff}}}. \quad (5)$$

Здесь

$$N_0 = G \frac{a}{a+b} \tau_x \equiv G^* \tau_x, \quad N_{\text{eff}} = N_{\text{Er}} \frac{\tau^*}{\tau_d}.$$

При слабых уровнях накачки $N_0 \ll N_{\text{eff}}$ и $n_x \ll N_{\text{eff}}$. В этом случае

$$n_x \simeq G^* \tau^*, \quad (6)$$

$$N_{\text{Er}}^* \simeq G^* \tau_d. \quad (7)$$

При больших уровнях накачки $N_0 \gg N_{\text{eff}}$ и $n_x \gg N_{\text{eff}}$, тогда

$$n_x \simeq G^* \tau_x, \quad (8)$$

$$N_{\text{Er}}^* \simeq N_{\text{Er}}, \quad (9)$$

т. е. наступает насыщение возбужденных ионов эрбия.

Интенсивность люминесценции экситонов есть $I_x = n_x / \tau_x^r$, люминесценции эрбия $I_{\text{Er}} = N_{\text{Er}}^* / \tau_d^r$, где τ_x^r и τ_d^r — времена излучательной рекомбинации для экситонов и ионов эрбия соответственно.

Таким образом, при низких уровнях возбуждения интенсивность люминесценции экситонов пропорциональна уровню накачки с коэффициентом $\tau^*/\tau_x^r \ll 1$ (если скорость захвата и рекомбинации экситонов на ионах эрбия достаточно велика); интенсивность люминесценции ионов эрбия пропорциональна уровню накачки.

При высоких уровнях возбуждения интенсивность люминесценции экситонов пропорциональна уровню накачки с коэффициентом $\tau_x / \tau_x^r < 1$, т. е. значительно большим, чем в случае малых уровней возбуждения; интенсивность люминесценции ионов эрбия насыщается и не зависит от уровня возбуждения.

Обсуждение результатов

Для описания полученных экспериментальных результатов мы оценили времена τ^* и τ_d , входящие в уравнения (4), (5). Согласно (6) и (8), отношение наклонов зависимости интенсивности электролюминесценции свободного экситона от уровня накачки (рис. 2) дает отношение времен τ_x и τ^* (по нашим оценкам $\tau_x / \tau^* \simeq 10$). Времена безызлучательной (τ_x) и излучательной (τ_x^r) рекомбинации из литературных данных составляют ~ 1 и ~ 10 мкс. Тогда τ^* можно принять равным ~ 0.1 мкс. Определение τ_d по измерению сдвига фазы люминесценции эрбия относительно люминесценции свободного экситона при синхронном детектировании дало ~ 0.1 мс, что соответствует, например, данным [8], полученным при 77 К.

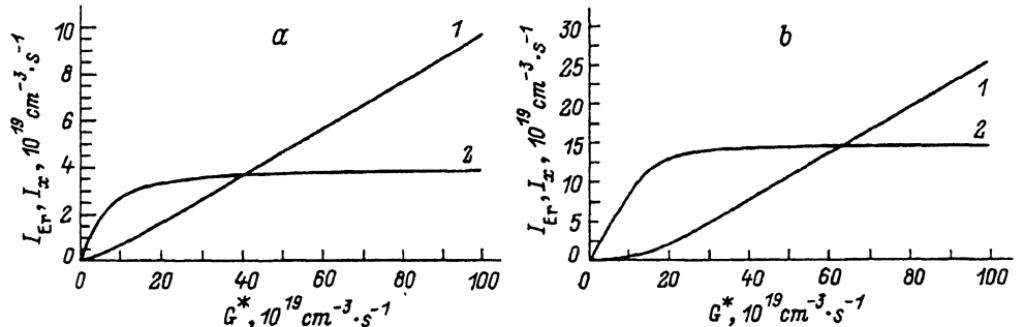


Рис. 3. Расчетные зависимости интенсивности электролюминесценции свободных экситонов I_x (1) и ионов эрбия I_{Er} (2) от уровня накачки. а — структура 1; $N_{\text{Er}} = 0.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\tau_x = 1 \text{ мкс}$, $\tau_x^r = 10 \text{ мкс}$, $\tau_d = 0.1 \text{ мс}$, $c = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$. б — структура 2; $N_{\text{Er}} = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\tau_x = 3 \text{ мкс}$, $\tau_x^r = 10 \text{ мкс}$, $\tau_d = 0.1 \text{ мс}$, $c = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$.

На рис. 3 показаны расчетные зависимости интенсивности линий ЭЛ обеих исследованных структур от уровня накачки. Как видно из сравнения с экспериментальными зависимостями, предложенная модель хорошо описывает полученные результаты.

В рамках нашей модели возбуждение ионов эрбия происходит благодаря оже-процессу с участием экситонов, связанных на нейтральных эрбьевых дефектах. Известно, что в результате имплантации и пост-имплантационного отжига в кремнии образуются донорные центры с энергией ионизации $170 \div 200$ мэВ [1,9]. Если считать, что именно эти донорные центры и есть нейтральные эрбьевые центры нашей модели, то повышение температуры выше азотной должно приводить к ионизации этих центров. Так как свободные экситоны не захватываются на заряженные центры, по предложенному нами механизму экситонного возбуждения люминесценция эрбия подавляется с повышением температуры, что соответствует наблюдаемому температурному гашению люминесценции ионов эрбия [8,9].

Заключение

Таким образом, мы показали, что измерение интенсивности электролюминесценции свободных экситонов и ионов эрбия в кремнии в зависимости от тока накачки для образцов с различной концентрацией оптически активных эрбьевых центров дает важную информацию о механизме возбуждения эрбия.

Предложенная модель оже-возбуждения *f*-оболочек ионов эрбия экситонами, связанными на нейтральных донорах, позволяет объяснить корреляцию в интенсивностях электролюминесценции свободных экситонов и ионов эрбия в зависимости от тока накачки и температурную зависимость интенсивности люминесценции ионов эрбия [8,9].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95 02-04163-а) и гранта AFOSR F49620-94-1-0390.

Список литературы

- [1] *Rare Earth Doped Semiconductors* [Mater. Res. Soc. Symp. Proc., ed. by G.S.Pomrenke et al. (1993), v. 301].
- [2] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, J. Schneider. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 381 (1985).
- [3] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2235 (1994).
- [4] B. Zheng, J. Michel, F.Y.G. Ren, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, J.M. Poate. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2842 (1994).
- [5] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellani, A. Carnera, S. Spinella. *Phys. Rev. B*, **48**, 11782 (1993).
- [6] M.S. Tyagi, R. van Overstaeten. *Sol. St. Electron.*, **26**, 577 (1983).
- [7] V.N. Abakumov, V.I. Perel, I.N. Yassievich. *Nonradiative Recombination in Semiconductors* (Amsterdam, 1991) p. 223.
- [8] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, R. Serna. *Phys. Rev. B*, **49**, 16313 (1994).
- [9] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.H. Xie, J.M. Poate, L.C. Kimerling. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2672 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Electroluminescence of erbium-doped silicon

*M.S.Bresler, O.B.Gusev, B.P.Zakharchenya, P.E.Pak, N.A.Sobolev, E.I.Shek,
I.N.Yassievich, M.I.Makoviichuk, E.O.Parshin*

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

Electroluminescence of photodiodes fabricated of erbium-implanted silicon is studied under a direct bias of $p-n$ junction. Correlation between electroluminescence intensities for free excitons and erbium ions was found as a function of the pumping current. A model of the f -shell excitation of optically active erbium ions is proposed basing on the assumption that the excitation of erbium ions occurs via capture of free excitons on a neutral-donor level that has been formed by an erbium-oxygen complex with subsequent Auger-excitation of f -shell of an erbium ion during the bound exciton recombination. The model proposed permits to describe experimental results obtained.
