

# Влияние температуры постимплантационного отжига на свойства кремниевых светодиодов, полученных имплантацией ионов бора в *n*-Si

© Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, В.И. Вдовин\*

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

\* Институт химических проблем микроэлектроники,  
119017 Москва, Россия

E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru

Исследовано влияние температуры постимплантационного отжига на электролюминесцентные, электрофизические и структурные свойства светодиодов, полученных имплантацией ионов бора в *n*-Si с удельным сопротивлением 0.5 и 500  $\Omega\text{cm}$ . Во всех спектрах доминируют пики электролюминесценции (ЭЛ), обусловленные зона-зонными излучательными переходами. Увеличение температуры отжига от 700 до 1100°C сопровождается монотонным ростом квантовой эффективности для доминирующего пика ЭЛ и эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в базе светодиодов, а также трансформацией протяженных структурных дефектов. Анализ экспериментальных результатов показывает, что образовавшиеся протяженные структурные дефекты влияют на ЭЛ характеристики, скорее, через образование или геттерирование центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, чем предотвращают уход носителей заряда на центры безызлучательной рекомбинации. Наибольшая внутренняя квантовая эффективность достигнута после отжига при 1100°C, когда протяженные структурные дефекты обнаружены не были. Ее величина оценена на уровне 0.4% при 300 К.

Работа частично поддержана INTAS (грант N 2001-0194), Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 02-02-16374 и 02-02-16692) и отделением физических наук РАН в рамках научной программы „Новые материалы и структуры“.

Исследования люминесценции в монокристаллическом кремнии (*c*-Si), обусловленной зона-зонными переходами или дефектами, направлены на создание новых приборов для оптоэлектроники. В [1] показана возможность изготовления эффективных кремниевых светодиодов с зона-зонным спектром излучения относительно простым методом имплантации ионов бора в *n*-Si и последующего отжига при 1000°C. Авторы [1] связывают достижение высокой квантовой эффективности с формированием в тонком слое базы диода, примыкающем к *p-n* переходу, дислокационных петель с определенными плотностью и размерами. Предполагается, что эти петли вводят локальные поля напряжений, которые модифицируют зонную структуру кристалла, тем самым предотвращая уход носителей заряда на центры безызлучательной рекомбинации и обеспечивая их интенсивную зона-зонную излучательную рекомбинацию. Для подтверждения или опровержения таких модельных представлений необходимы исследования люминесценции в *c*-Si с различной плотностью, размерами и физической природой протяженных дефектов. Управление спектром протяженных дефектов, образующихся в Si в результате ионной имплантации и отжига, возможно путем изменения температуры и атмосферы постимплантационного отжига.

В настоящей работе исследовались электролюминесценция (ЭЛ) в области длин волн 1.0–1.6  $\mu\text{m}$  и структурные дефекты в *p-n* структурах, сформированных имплантацией ионов бора и последующим отжигом пластин мо-

нокристаллического *n*-Si со значительно различающимся уровнем легирования фосфором.

## 1. Экспериментальные условия

*p-n* структуры были сформированы имплантацией ионов бора с энергией  $E = 40 \text{ keV}$  и дозой  $D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  в ориентированные в плоскости (100) пластины *n*-Si КЭФ-0.5 и КЭФ-500 толщиной 370 и 410  $\mu\text{m}$  соответственно. Для создания омического контакта ионы фосфора ( $E = 75 \text{ keV}$ ,  $D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) имплантировались в обратную сторону пластин. Изохронные (в течение 20 min) постимплантационные отжижки проводились в аргоне при температуре  $T_{\text{ан}}$  с охлаждением в Ag вместе с печью до 600°C и последующей выгрузкой на воздух.  $T_{\text{ан}}$  варьировалась в пределах от 700 до 1100°C. Для некоторых структур вместо отжига в Ag были проведены отжижки при 900 и 1000°C в хлорсодержащей атмосфере, представляющей собой поток кислорода, содержащий 1 mol.% четыреххлористого углерода. При имплантации и отжиге поверхность Si была покрыта слоем термического SiO<sub>2</sub> толщиной 87 nm. Светодиоды с мезаподобным краевым контуром формировались по обычной технологии с помощью напыления Al на лицевую и обратную стороны пластин. Рабочие площади *p-n* переходов составляли 1.5 mm<sup>2</sup>.

Для возбуждения ЭЛ к диодам прикладывалось импульсное напряжение с частотой 32 Hz при длительности импульсов 0.5–2 ms и амплитудой тока до 1000 mA.

Спектры ЭЛ регистрировались при 80–300 К с использованием монохроматора МДР-23, InGaAs-фотоприемника и селективного нановольтметра. Разрешение системы составляло 3 nm. Излучение на входную щель монохроматора собиралось с не закрытой алюминием поверхности  $p$ - $n$  структур. При измерениях квантовой эффективности вместо Al на обратную сторону диодов напылялось никелевое покрытие, пропускающее 1/6 часть излучения. Излучение с обратной стороны диода собиралось линзой системой на входное окно Ge-фотодиода ФД-10 АГ. Внешняя квантовая эффективность  $\eta_{ext}$  определялась из измерений фототока Ge-фотодиода с учетом его амперваттной чувствительности, величины телесного угла, из которого проводился сбор излучения, потерь в линзовой системе, кремнии (в связи с выводом излучения с обратной стороны пластины) и в Ni-покрытии. Предполагался изотропный характер распределения излучения диода в полусфере. Кроме того, предполагалось, что все излучение, сфокусированное на входное окно фотодиода, которое было выполнено в виде вмонтированной в корпус мини-линзы, собиралось на фотоприемную площадку. При вычислении внутренней квантовой эффективности  $\eta_{int}$  использовалось полученное теоретически для плоской планарной конструкции светодиода и показателя преломления полупроводника, равного 3.6, соотношение  $\eta_{ext}/\eta_{int} = 0.013$  [2]. Эффективные времена жизни неосновных носителей заряда в  $n$ -базе  $p^+n$ -структур  $\tau_p$  определялись по методу Лэкса из длительности фазы высокой обратной проводимости после приложения к диоду импульсов прямого и обратного тока [3]. Структурные дефекты исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме двухлучевой дифракции на фольгах, ориентированных параллельно поверхности пластины.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены измеренные при 80 и 300 К спектры ЭЛ диодов, отожженных в Ag при различных температурах  $T_{an}$  и изготовленных на пластинах КЭФ-500 (рис. 1) и КЭФ-0.5 (рис. 2). Величина тока составляла 250 mA. Для удобства интенсивность ЭЛ построена в логарифмическом масштабе. На всех графиках при 80 К доминирует пик ЭЛ с максимумом при длине волны  $\lambda \approx 1.13 \mu\text{m}$  и присутствует менее интенсивный пик ЭЛ при  $\lambda \approx 1.2 \mu\text{m}$ , оба обусловлены в основном излучением экситонов с участием фононов [4]. Кроме того, при 80 К в диодах на основе КЭФ-500 после отжига при 700 и 900°C и в диодах на основе КЭФ-0.5 после отжига при 700°C наблюдается широкая полоса ЭЛ в области длин волн 1.2–1.6  $\mu\text{m}$ , обусловленная образовавшимися дефектами. Дефектная ЭЛ в диодах, изготовленных на КЭФ-500, также присутствует после отжига при 1100°C, но простирается до длины волны  $\lambda \approx 1.4 \mu\text{m}$ . Наблюдавшиеся особенности в появлении

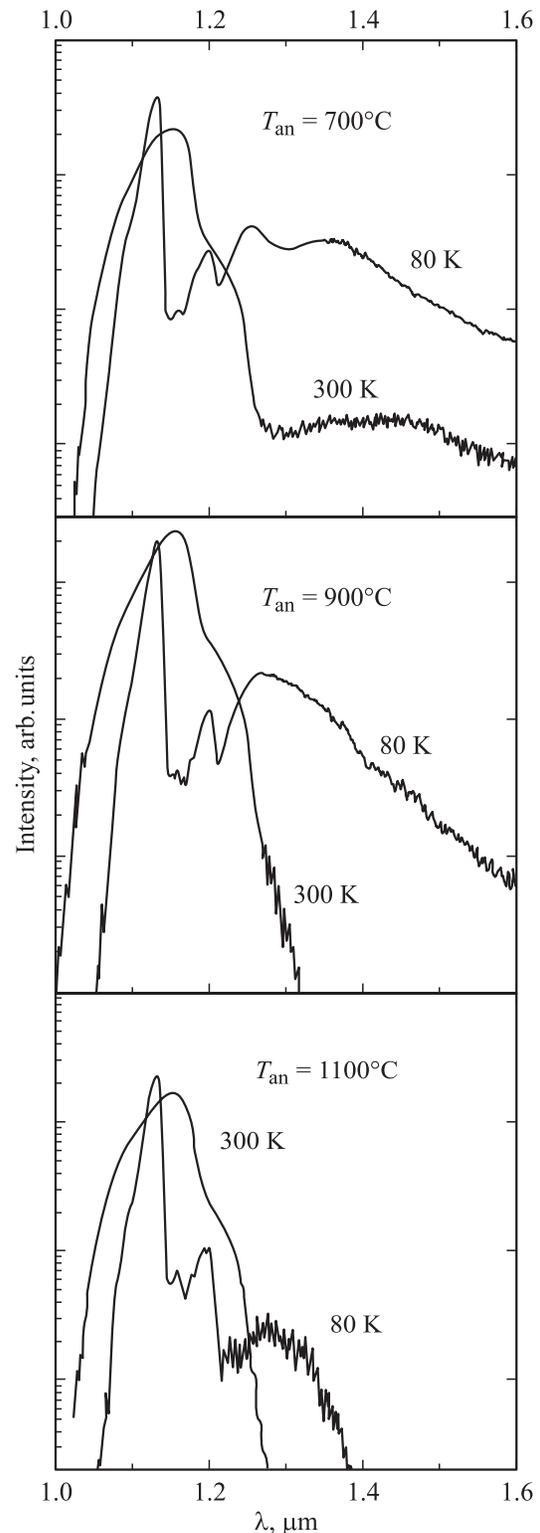
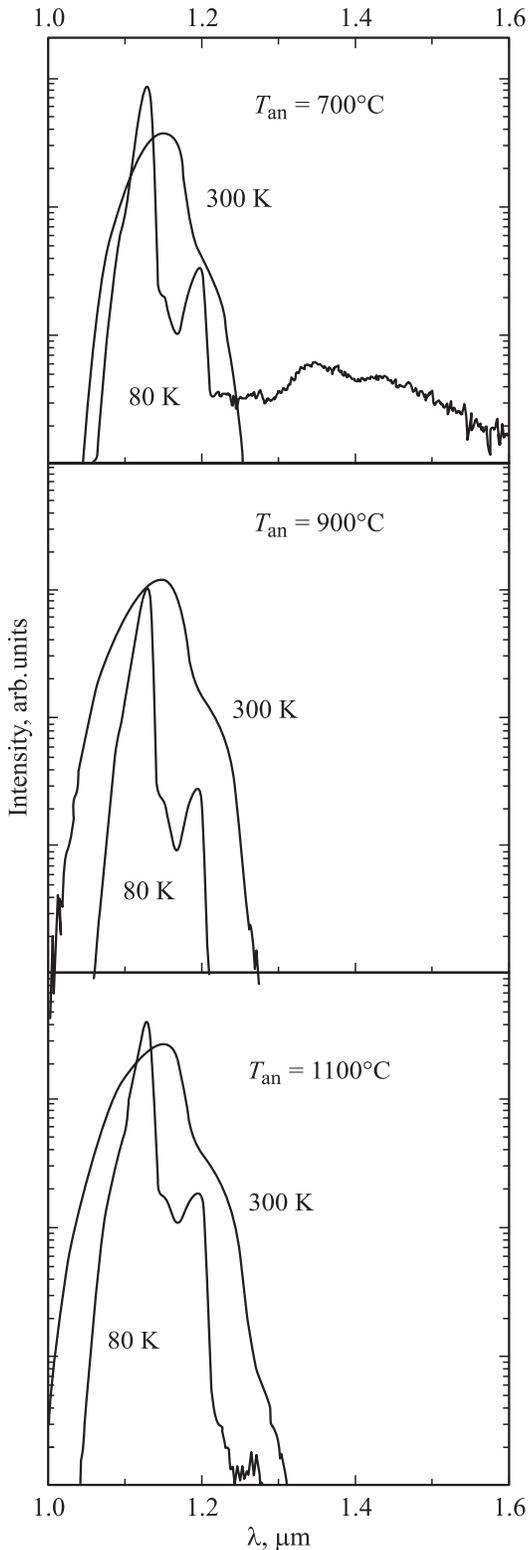


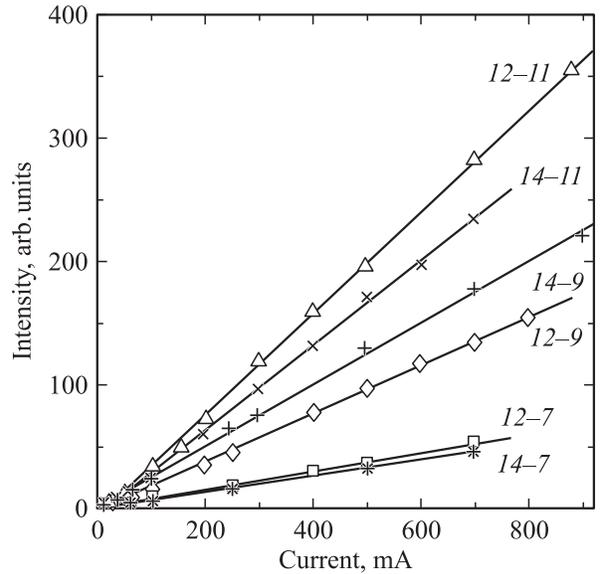
Рис. 1. Спектры ЭЛ диодов, изготовленных на пластинах КЭФ-500, при различных температурах отжига  $T_{an}$ .

центров дефектной ЭЛ для двух типов исследованных диодов обусловлены, по-видимому, различиями в дефектной структуре и примесном составе исходных пластин Si.

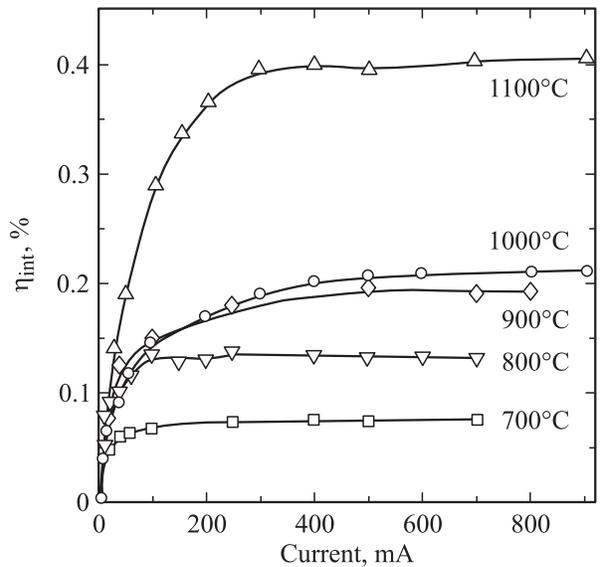
При 300 К во всех спектрах присутствует интенсивный пик ЭЛ с максимумом при  $\lambda \approx 1.15 \mu\text{m}$ , обусловленный зона-зонами с участием фононов излучательными переходами в кремнии [4]. Широкая полоса



**Рис. 2.** Спектры ЭЛ диодов, изготовленных на пластинах КЭФ-0.5, при различных температурах отжига  $T_{\text{ан}}$ .

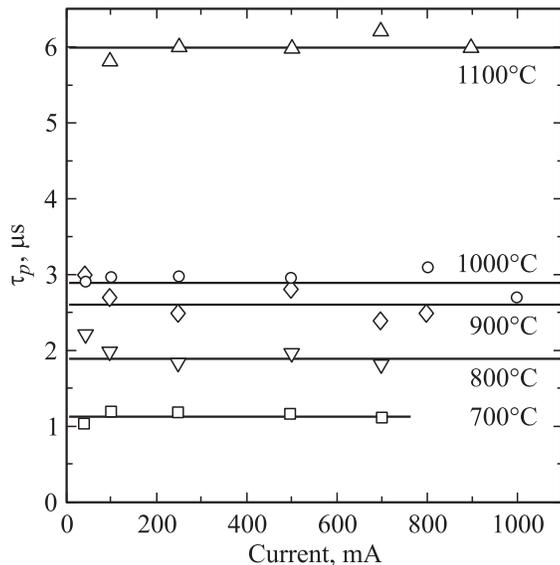


**Рис. 3.** Зависимости интенсивности ЭЛ на  $\lambda = 1.15 \mu\text{m}$  от тока для диодов, изготовленных на пластинах КЭФ-500 (14-7, 14-9, 14-11) и КЭФ-0.5 (12-7, 12-9, 12-11).  $T_{\text{ан}} = 700$  (14-7 и 12-7), 900 (14-9 и 12-9) и 1100°C (14-11 и 12-11).



**Рис. 4.** Зависимости внутренней квантовой эффективности ЭЛ при 300 К от тока для диодов, изготовленных на пластинах КЭФ-0.5 и отожженных в Ag при различных  $T_{\text{ан}}$ .

дефектной ЭЛ в области длин волн 1.2–1.6  $\mu\text{m}$  наблюдается только в образце на основе КЭФ-500 после отжига при 700°C. Для сравнения исследованных диодов на рис. 3 представлены измеренные при 300 К зависимости интенсивности ЭЛ в максимуме распределения по длинам волн ( $EL_m$ ) от тока. Для всех образцов после небольшого начального нелинейного участка зависимости  $EL_m$  от тока практически линейны. Из-за линейного характера зависимостей  $EL_m$  от тока внутренняя



**Рис. 5.** Зависимости времени жизни неосновных носителей заряда при 300 К от тока для диодов, изготовленных на пластинах КЭФ-0.5 и отожженных в Ag при различных  $T_{ан}$ .

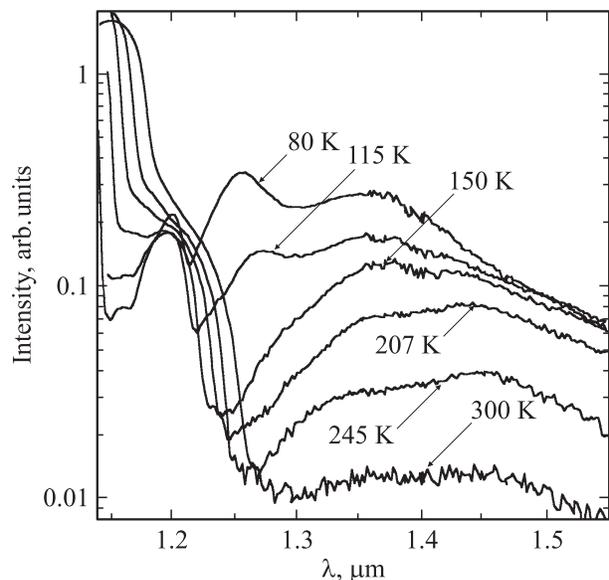
квантовая эффективность  $\eta_{int}$  при достаточно больших токах перестает зависеть от тока. На рис. 4 приведены зависимости внутренней квантовой эффективности при 300 К для светодиодов на основе КЭФ-0.5, подвергнутых отжигам в Ag. Видно, что с увеличением температуры постимплантационного отжига  $\eta_{int}$  монотонно возрастает и достигает своего максимального значения  $\sim 0.4\%$  после отжига при  $1100^\circ\text{C}$ . Эта величина значительно превосходит значения квантовой эффективности при комнатной температуре для всех других типов структур на основе *c*-Si, излучающих вне области зона-зонных переходов. Кроме того, в отличие от структур, в которых излучение обусловлено дефектами или наноразмерными включениями, интенсивность зона-зонной ЭЛ не ограничена концентрацией оптически активных центров.

Экспериментальные зависимости эффективных времен жизни неосновных носителей заряда от прямого тока для этих же структур при 300 К приведены на рис. 5. Оказалось, что значения  $\tau_p$  практически не зависят от тока (при токах  $\geq 100\text{ mA}$ ) и монотонно возрастают с ростом температуры отжига от  $\tau_p \approx 1\ \mu\text{s}$  при  $T_{ан} = 700^\circ\text{C}$  до  $\tau_p \approx 6\ \mu\text{s}$  при  $T_{ан} = 1100^\circ\text{C}$ . Сравнение экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 4 и 5, показывает, что значения квантовой эффективности практически пропорциональны значениям эффективного времени жизни неосновных носителей заряда. Мало отличающиеся значения  $EL_m$  и  $\eta_{int}$  при высоких плотностях тока наблюдались в светодиодах на основе КЭФ-500, отожженных в идентичных условиях.

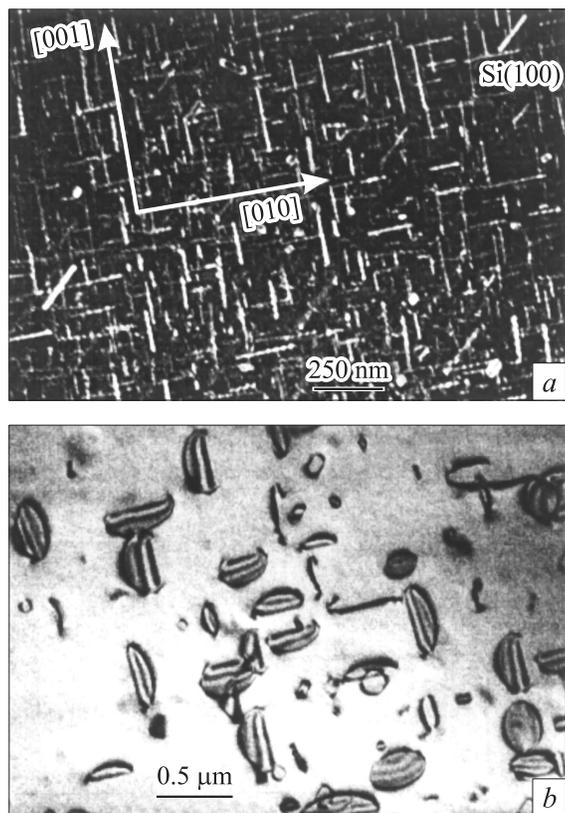
Проведение постимплантационного отжига вместо Ag в хлорсодержащей атмосфере не изменяет характера зависимостей  $EL_m$  и  $\eta_{int}$  от тока, но приводит к увеличению максимальных значений внутренней квантовой

эффективности ЭЛ для диодов на основе КЭФ-500 при  $T_{ан} = 900^\circ\text{C}$  на 20% и при  $T_{ан} = 1000^\circ\text{C}$  на 55%, а для диодов на основе КЭФ-0.5 — на 35 и 75% соответственно. Примерно такое же увеличение наблюдается и для времен жизни неосновных носителей заряда. Этот эффект обусловлен уменьшением концентрации и, возможно, изменением типа центров безызлучательной рекомбинации вследствие изменения атмосферы отжига. Величина эффекта увеличивается с ростом температуры отжига.

На рис. 6 приведены измеренные при различных температурах спектры дефектной ЭЛ для образца на основе КЭФ-500, отожженного при  $700^\circ\text{C}$ . Видно, что интенсивность пика ЭЛ с максимумом при 80 К на  $\lambda \sim 1.26\ \mu\text{m}$  с ростом температуры уменьшается быстрее, чем интенсивность широкой полосы ЭЛ в области  $\lambda \sim 1.2\text{--}1.6\ \mu\text{m}$ . Это может быть связано с различием в физической природе центров, ответственных за указанные пик и широкую полосу ЭЛ. Известно [5], что отжиг при  $700^\circ\text{C}$  имплантированного ионами бора *c*-Si приводит к формированию стержнеобразных дефектов, представляющих собой скопления точечных дефектов и имеющих различные габитусные плоскости. Результаты наших электронно-микроскопических исследований показали, что такого рода дефекты действительно доминируют в структурах на КЭФ-500, отожженных при  $T_{ан} = 700^\circ\text{C}$  (рис. 7, а). Проекции дефектов вытянуты преимущественно вдоль направлений типа  $\langle 100 \rangle$ , но есть некоторая доля дефектов, ориентированных вдоль направлений типа  $\langle 110 \rangle$ . Значения длин дефектов существенно различаются, составляя 38–55 nm для мелких дефектов и 220–270 nm для наиболее длинных. Возможно, что короткие дефекты — это наклонные к поверхности дефекты, часть которых обрезалась при приготовлении фольги.



**Рис. 6.** Измеренные при разных температурах спектры ЭЛ диода, изготовленного на пластине КЭФ-500 и отожженного при  $700^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Электронно-микроскопические изображения образца на основе КЭФ-500, отожженного в Ag при температуре, °C: *a* — 700 (темное поле,  $g = (220)$ ); *b* — 1000 (светлое поле,  $g = (400)$ ).

Общая плотность стержнеобразных дефектов составляет  $\sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Кроме перечисленных дефектов, в этом образце наблюдались полные призматические дислокационные петли с размерами 20–100 nm и примерно на 2 порядка меньшей плотностью. Анализ имеющихся экспериментальных данных по люминесценции *c*-Si, подвергнутого радиационным воздействиям и последующим отжигам при 600–1100 °C [6–8], показывает, что обсуждаемые широкие пики дефектной ЭЛ не могут быть объяснены наличием только стержнеобразных дефектов и полных призматических дислокационных петель, и поэтому требуется проведение дальнейших исследований для установления физической природы оптически активных центров. В образце на основе КЭФ-500, отожженном в Ag при  $T_{\text{ан}} = 1000^\circ\text{C}$  (при которой изготавливались светодиоды в [1]) наблюдались петли Франка и полные призматические дислокационные петли (рис. 7, *b*). Петли Франка имеют два характерных диапазона размеров: 200–230 и 380–515 nm. Общая плотность петель Франка составляет около  $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Полные призматические петли имеют размеры в пределах 50–190 nm, и их плотность составляет около  $2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . В образце на основе КЭФ-500, отожженном при  $T_{\text{ан}} = 1100^\circ\text{C}$ , протяженные структурные дефекты обнаружены не были.

При этом квантовая эффективность ЭЛ в области зонных переходов при 300 K в таком образце была выше, чем в диодах, содержащих протяженные дефекты.

Таким образом, достаточно высокая для практических применений (например, в кремниевых оптронах) квантовая эффективность зона-зонного излучения наблюдалась в светодиодах, содержащих структурные дефекты различной природы, с сильно отличающимися плотностями. Более того, наибольшее значение квантовой эффективности ЭЛ было получено в диоде, не содержащем протяженные структурные дефекты. Анализ ЭЛ, электрофизических и структурных свойств диодов показывает, что при использованных экспериментальных условиях структурные дефекты влияют на ЭЛ характеристики, скорее, через образование или геттерирование центров безызлучательной рекомбинации, чем предотвращают уход носителей заряда на центры безызлучательной рекомбинации. Формирующиеся в *c*-Si в результате имплантации ионов бора при относительно невысокой температуре постимплантационного отжига ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) дефекты могут быть источником ЭЛ в области длин волн 1.2–1.6  $\mu\text{m}$  при различных рабочих температурах, включая комнатную, если структуры формируются на низколегированных подложках.

## Список литературы

- [1] Wai Lek Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. *Nature* **410**, 192 (2001).
- [2] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды*. Мир, М. (1979). 686 с.
- [3] B. Lax, S.F. Neustadter. *J. Appl. Phys.* **25**, 9, 1148 (1954).
- [4] Р. Смит. *Полупроводники*. Мир, М. (1979). 560 с.
- [5] А.Л. Асеев, Л.И. Федина, В. Хёэль, Х. Барч. Скопления междоузельных атомов в кремнии и германии. Наука, Новосибирск (1991). 149 с.
- [6] G. Davies. *Phys. Rep.* **176**, 3 & 4, 83 (1989).
- [7] S. Coffa, S. Libertino, C. Spinella. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3, 321 (2000).
- [8] N.A. Sobolev, O.B. Gusev, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, A.M. Emel'yanov. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 25, 3326 (1998).