

# Кинетика электролюминесценции в эффективном кремниевом светодиоде с температурно-стабильными спектральными характеристиками

© А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев<sup>¶</sup>, Т.М. Мельникова\*

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

\* НПО „Орион“,

111123 Москва, Россия

(Получена 4 июля 2003 г. Принята к печати 4 ноября 2003 г.)

Для различных токов исследована кинетика нарастания и спада электролюминесценции эффективного кремниевого светодиода, сформированного методом диффузии и характеризующегося высокой температурной стабильностью спектральных параметров электролюминесценции в области зона-зонных переходов. Параметры кинетики электролюминесценции сравниваются с эффективными временами жизни неосновных носителей и характеристиками кинетики тока. Обнаружен эффект задержки начала интенсивного роста электролюминесценции относительно начала подачи на диод напряжения и описаны результаты измерения распределения излучения по площади диода.

## 1. Введение

Возросший интерес к исследованиям электролюминесценции (ЭЛ) в непрямозонных полупроводниках обусловлен недавними сообщениями [1,2] о создании кремниевых светодиодов с квантовой эффективностью зона-зонной ЭЛ при комнатной температуре, почти не уступающей таковой для светодиодов на основе прямозонных полупроводников. Поскольку ранее получение высоких значений квантовой эффективности для монокристаллического кремния считалось недостижимым, систематических комплексных исследований влияния различных факторов технологии и режимов эксплуатации кремниевых диодов на ЭЛ в области зона-зонной рекомбинации не проводилось. Такие исследования важны не только для создания эффективных кремниевых светодиодов с зона-зонным спектром излучения, но и для повышения эффективности, изучения механизмов возбуждения–девозбуждения светодиодов, изготовленных на основе кремния, в которых излучение происходит с энергиями квантов меньше ширины запрещенной зоны. К последним, в частности, относятся кремниевые светодиоды, в которых ЭЛ обусловлена возбуждением примесных центров (например, ионов  $\text{Er}^{3+}$  или  $\text{Ho}^{3+}$  [3–5]), центров, относящихся к протяженным дефектам (дислокациям, кислородным преципитатам [6–9]), и наноструктур [10]. Опубликованные к настоящему времени данные по зона-зонной ЭЛ в кремнии при комнатной температуре (кроме [1,2] см. также [11–19]) не дают полного и ясного представления об этом явлении главным образом из-за того, что отсутствует комплексный подход к исследованию светодиодов, в частности, к исследованию параметров ЭЛ, различных электрических и структурных характеристик диодов. Так, например, в работе [1] не исследована кинетика ЭЛ, зависимость времени жизни неосновных носителей заряда свето-

диода ( $\tau_p$ ) от величины тока, структурные дефекты в оптически активной области диода. Последнее существенно также в работе [2], где в излучающей области диода были обнаружены петлеобразные дислокации; с их наличием авторы и связывают достижение высокого квантового выхода, однако не сообщают об измерениях  $\tau_p$ , кинетике нарастания и спада ЭЛ при различных токах. Кинетика зона-зонной ЭЛ серийно выпускаемого кремниевого диода достаточно подробно исследована в работе [11]. Однако помимо обычного для такого рода исследований отсутствия полных данных о технологии и структурных дефектах исследованных приборов в работе не приводятся экспериментальные данные об измерениях времен жизни неосновных носителей заряда при различных величинах тока.

В работе [20] было начато описание результатов комплексных исследований эффективного кремниевого светодиода (внутренняя квантовая эффективность при комнатной температуре не менее 0.1%), в котором наблюдалась рекордно высокая температурная стабильность как интенсивности зона-зонной ЭЛ в максимуме распределения по длинам волн, так и положения этого максимума. Настоящая работа продолжает описание результатов этих исследований и посвящена изучению кинетики ЭЛ и связанных с ней электрических параметров диода.

## 2. Экспериментальные условия

Исследованные диоды были изготовлены по планарной технологии из пластины монокристаллического кремния  $n$ -типа проводимости с концентрацией легирующей примеси  $\sim 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и толщиной  $\sim 350 \text{ мкм}$ . После финишной отмывки в аммиачно-перекисном растворе пластина окислялась в среде влажного кислорода при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Формирование  $p$ – $n$ -переходов осуществлялось за счет диффузии через

<sup>¶</sup> E-mail: nick.sobolev@mail.ioffe.ru

квадратные (со стороной 2 мм) окна в окисной пленке в две стадии: загонкой бора из нитрида бора при 950°C в течение 1 ч и разгонкой при 1150°C в течение 2 ч в атмосфере сухого кислорода. Перед разгонкой бора слой боросиликатного стекла удалялся в специальном травителе. После удаления окисной пленки с обратной стороны и финишной отмывки пластина подлегирировалась фосфором из  $PCl_3$  в атмосфере азота при 1000°C в течение часа. Омические контакты формировались напылением Al в вакууме без дополнительного вжигания. На обратную сторону пластины наносился сплошной слой Al, а на лицевой стороне контакт был сформирован с использованием фотолитографии в виде тонкой полоски по периметру площади  $p-n$ -перехода. Излучение из центральной не закрытой металлом части  $p-n$ -перехода фокусировалось с помощью линзовой системы на входную щель монохроматора МДР-23 (при измерениях спектров ЭЛ) или на входное окно германиевого фото диода ФД-10 АГ (при измерениях кинетики ЭЛ и квантовой эффективности). На выходе монохроматора излучение регистрировалось неохлаждаемым InGaAs-фото диодом с использованием селективного нановольтметра. Для возбуждения ЭЛ в режиме прямого тока использовалось импульсное напряжение с временами нарастания и спада менее 0.5 мкс и частотой 32 Гц. При измерениях кинетики нарастания и спада ЭЛ постоянная времени регистрирующего устройства составляла 2.7 мкс.

Времена жизни носителей заряда определялись по методу, предложенному в работе [21]. Величина  $\tau_p$  при выполнении условия  $0.1 < J_1/J_0 < 1$  вычислялась по упрощенной формуле [22]

$$\tau_p \approx t_1 J_1 / 0.2 J_0, \quad (1)$$

где  $J_0$  — амплитуда импульса прямого тока,  $J_1$  и  $t_1$  — соответственно амплитуда и длительность части импульса обратного тока, соответствующей фазе высокой обратной проводимости диода. Важно отметить также, что, согласно [23], при высоком уровне инжекции вследствие низкой концентрации легирующей примеси в  $n$ -области диода можно пренебречь влиянием на результаты определения  $\tau_p$  по методу [21] электрического поля, возникающего в диффузионных  $p-n$ -переходах из-за плавного изменения концентрации примеси.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренный при температуре  $T = 300$  К спектр ЭЛ представлен на рис. 1. Разрешение монохроматора составляло 3 нм. Спектр скорректирован с учетом спектральных характеристик фотоприемника и всего оптического тракта и имеет вид, характерный для непрямых (с участием фононов) зона-зонных переходов в монокристаллическом кремнии. Микроскопические исследования косых шлифов образцов с использованием

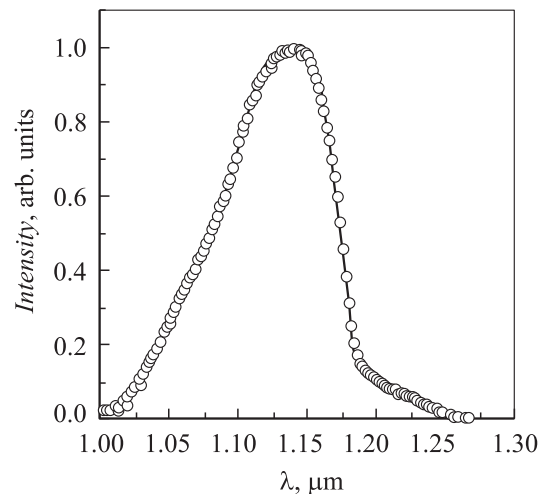


Рис. 1. Спектр ЭЛ Si-светодиода при температуре 300 К и токе 100 мА.

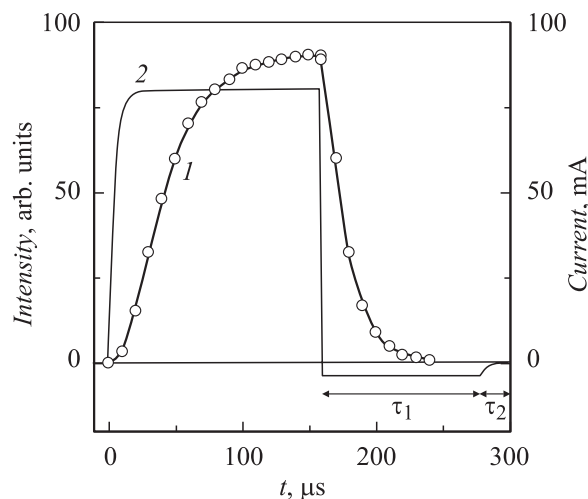
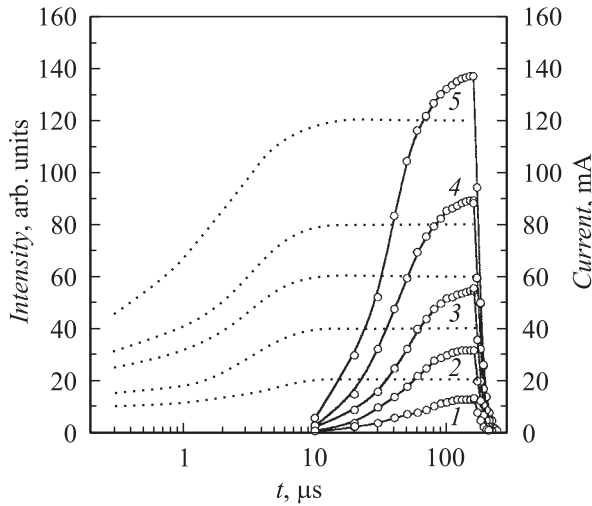


Рис. 2. Кинетика ЭЛ (1) и соответствующий импульс тока (2) при 300 К и амплитуде импульса тока 80 мА.

селективного травления показали отсутствие дислокаций и других протяженных дефектов в базе. Соответственно в спектрах отсутствовали линии дислокационной ЭЛ в диапазоне длин волн  $\lambda = 1.0-1.6$  мкм. Положение максимума в спектре ЭЛ исследованного диода (на  $\lambda = 1.136$  мкм при 300 К) не зависело от тока во всем диапазоне исследованных токов (20–500 мА).

Кинетика ЭЛ для импульса тока с амплитудой 80 мА при 300 К представлена на рис. 2. Там же приведена зависимость тока от времени. Моменту времени  $t = 0$  соответствует начало импульса напряжения. Видно, что наблюдается запаздывание во времени начала интенсивного роста ЭЛ относительно  $t = 0$ , в результате чего кинетика нарастания ЭЛ существенно отличается от экспоненциальной. На рис. 3 показаны зависимости интенсивности ЭЛ от времени, измеренные при различных амплитудах импульсов тока и построенные в логарифмическом масштабе по оси времени. Из рис. 3 можно

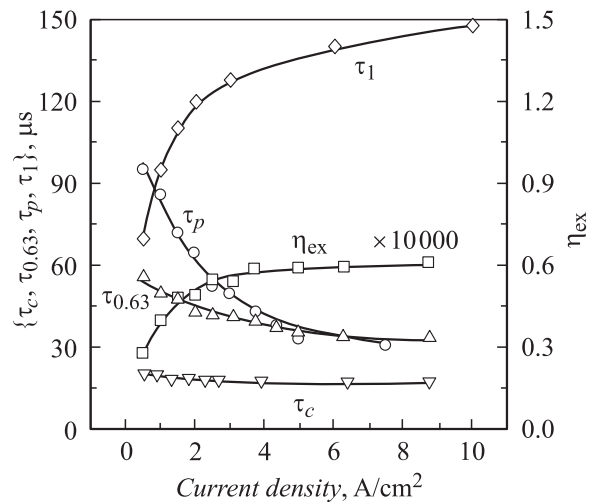


**Рис. 3.** Кинетика ЭЛ Si-светодиода при 300 К и токах 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 120 мА (5) (сплошные кривые) и соответствующие импульсы тока (пунктирные кривые).

видеть, что начало интенсивного роста ЭЛ в кремниевом светодиоде коррелирует с установлением стационарного тока. Отставание роста тока от напряжения в диодах обычно обусловлено эффектом модуляции сопротивления базы диода [23]. По-видимому, этот эффект имеет место и в исследованном нами диоде и обуславливает задержку начала интенсивного роста ЭЛ относительно начала подачи импульса напряжения. Кинетика спада ЭЛ хорошо описывается экспоненциальной функцией с постоянной времени спада  $\tau_c$ . Зависимость величины  $\tau_c$  от средней плотности тока  $j$  (полученной делением величины тока на площадь  $p-n$ -перехода) показана на рис. 4. Видно, что в исследованном диапазоне величина  $\tau_c$  практически не зависит от  $j$ . Отметим, что отсутствие зависимости времени спада ЭЛ до нуля от амплитуды импульсов тока получено и для диода, исследованного в работе [11]. Подобно данным [11], в исследованном нами диоде  $\tau_c$  уменьшалось в результате приложения к диоду обратного напряжения ( $V_R$ ) сразу после окончания импульса прямого тока, но относительное уменьшение времени спада ЭЛ при приложении  $V_R = 0.5$  В в [11] было больше, чем в настоящей работе. Ускорение кинетики спада ЭЛ при приложении к диоду после импульса прямого тока обратного напряжения может быть связано с расширением области пространственного заряда (ОПЗ). Электрическое поле в ОПЗ способствует быстрому выходу неосновных носителей из базы диода и прекращению ЭЛ. Для быстрого освобождения базы диода от инжектированных прямым током носителей заряда необходимо, чтобы глубина их проникновения в базу не превышала ширины ОПЗ после прекращения прямого тока. Известно [23], что эта величина уменьшается с уменьшением как диффузионной длины для неосновных носителей, так и времени протекания прямого тока. При прочих равных условиях диффузионная длина уменьшается с уменьшением времени жизни

неосновных носителей, а ширина ОПЗ возрастает с уменьшением концентрации легирующей примеси в базе диода и величины обратного напряжения. Различия перечисленных параметров и могут быть основной причиной различий влияния обратного напряжения на кинетику спада ЭЛ в настоящей работе и работе [11]. Отметим, что зарегистрированное экспериментально в [11] время спада зона-зонной ЭЛ составляет  $\sim 0.1$  мкс, и это значение не представляется пределом быстрого действия для Si-светодиодов с зона-зонным спектром излучения, а время установления прямого тока для исследованного в [11] Si-диода не превышало 0.5 мкс. По-видимому, вследствие малости этой величины и не было отмечено задержки начала интенсивного роста ЭЛ относительно подачи импульса напряжения. На основании полученных нами экспериментальных результатов можно сделать вывод, что способом устранения задержки начала эффективного роста интенсивности зона-зонной ЭЛ относительно начала подачи на Si-светодиод импульса прямого напряжения может быть питание светодиода в режиме генератора тока.

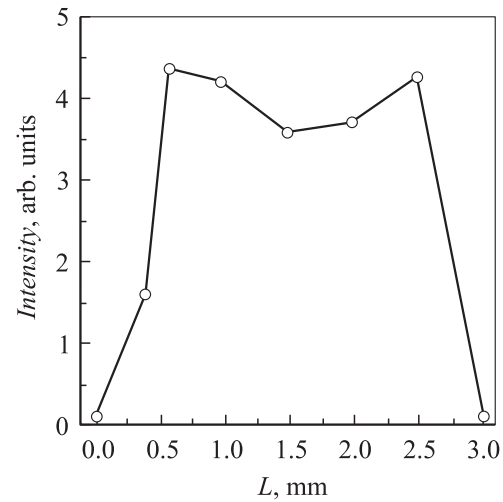
Поскольку кинетика роста ЭЛ в исследованном нами диоде существенно отличалась от экспоненциальной, в настоящей работе мы оценивали скорость нарастания ЭЛ временным интервалом ( $\tau_{0.63}$ ), в течение которого интенсивность ЭЛ достигала значения  $0.63I_m$  ( $I_m$  — максимальная интенсивность ЭЛ). Результаты измерения  $\tau_{0.63}$  при различных величинах тока представлены на рис. 4, где, кроме того, приведена зависимость времени жизни неосновных носителей заряда  $\tau_p$ , определенного по формуле (1), от  $j$ . Изменение величин  $\tau_p$  и  $\tau_{0.63}$  имеет одинаковый характер,  $\tau_p$  и  $\tau_{0.63}$  убывают с ростом тока, но при относительно небольших плотностях тока они существенно различаются. После прекращения подачи прямого напряжения от внешнего источника через диод



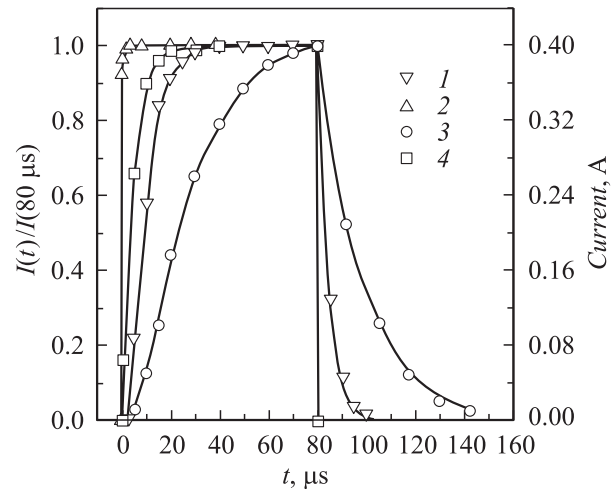
**Рис. 4.** Зависимости постоянной времени спада ЭЛ ( $\tau_c$ ), времени нарастания интенсивности ЭЛ до  $0.63I_m$  ( $\tau_{0.63}$ ), времени жизни неосновных носителей заряда ( $\tau_p$ ), внешней квантовой эффективности ( $\eta_{ex}$ ) и времени протекания обратного тока до начала его резкого уменьшения ( $\tau_1$ ) от средней плотности тока.

протекает обратный ток, обусловленный выходом во внешнюю цепь неосновных носителей заряда, накопившихся в базе диода в процессе протекания прямого тока [23]. Как видно из рис. 2, в исследованном диоде обратный ток сначала слабо изменяется во времени (в течение  $\tau_1$ ), а затем наблюдается его быстрое уменьшение практически до нуля в течение  $\tau_2$ . Величина  $\tau_2$  почти не зависела от  $j$  и составляла  $\sim 15\text{--}20$  мкс. Зависимость  $\tau_1$  от  $j$  приведена на рис. 4. Сравнивая кинетику спада ЭЛ и обратного тока на рис. 3, а также зависимости  $\tau_1$  и  $\tau_c$  на рис. 4, можно сделать вывод, что ЭЛ, особенно при достаточно больших  $j$ , практически перестает регистрироваться значительно раньше, чем прекращает регистрироваться обратный ток. Это может быть обусловлено тем, что время, в течение которого на диоде после снятия прямого напряжения от внешнего источника сохраняется напряжение, обусловленное накоплением неосновных носителей заряда в базе, значительно (в несколько раз) превышает время жизни неосновных носителей заряда [23]. Полученные результаты не согласуются с изложенными в [11] представлениями о том, что величина  $(\tau_1 + \tau_2)$  эквивалентна времени жизни.

На рис. 4 приведена также зависимость внешней квантовой эффективности ( $\eta_{\text{ex}}$ ) исследованного диода от величины  $j$ . Под  $\eta_{\text{ex}}$  понимается величина, равная отношению количества испускаемых диодом в окружающее пространство квантов света к количеству инжектированных в базу носителей заряда, и определялась она из измерений протекающего тока через Si-диод, фототока германиевого фотодиода, его ампер-ваттной чувствительности и величины телесного угла, из которого излучение светодиода фокусировалось на входное окно Ge-фотодиода. При этом предполагался изотропный характер распределения излучения в пространстве. Кроме того, предполагалось, что все излучение, сфокусированное на входное окно фотодиода, которое было выполнено в виде вмонтированной в корпус диода минилинзы, собиралось на фотоприемную площадку фотодиода. Для планарной конструкции кремниевого диода вследствие высокого значения показателя преломления кремния ( $n$ ) отношение внутренней квантовой эффективности ( $\eta_i$ ) к внешней весьма велико. Приведенный в [24] результат расчета для светодиода, подобного исследованному в настоящей работе по конструкции, но без диэлектрической пленки на поверхности, при  $n = 3.6$  дает величину  $\eta_{\text{ex}}/\eta_i \approx 0.013$ . Как было показано в [20], из-за наличия в исследованном диоде окисной пленки, через которую излучение выводится наружу,  $\eta_{\text{ex}}$  может быть на несколько десятков процентов меньше, чем при ее отсутствии. Таким образом, вполне вероятно, что величина  $\eta_i$  в исследованном диоде может быть в  $\sim 100$  раз выше  $\eta_{\text{ex}}$ , т.е. может достигать значения  $\sim 0.6\%$ . Использование специальных конфигураций светодиодов теоретически позволяет увеличить отношение  $\eta_{\text{ex}}/\eta_i$  более чем в 25 раз относительно планарной конструкции [24]. По нашим оценкам, средняя плотность инжектированных в базу неосновных носителей в описанных экспериментах



**Рис. 5.** Результаты измерений распределения интенсивности ЭЛ по направлению, параллельному одной из сторон (длиной 2 мм)  $p$ - $n$ -перехода квадратной формы. Расстояние  $L$  отсчитывается от точки  $L = 0$ , расположенной вне площади  $p$ - $n$ -перехода.



**Рис. 6.** Кинетика ЭЛ (1, 3) и соответствующие импульсы тока (2, 4) при температурах  $T = 80$  К (1, 2) и 300 К (3, 4) и амплитуде импульса тока 0.4 А. 1 — интенсивность ЭЛ.

изменялась от  $N \approx 5.5 \cdot 10^{15}$  до  $\sim 1 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  (при  $j = 10 \text{ А/см}^2$ ). Величина  $\eta_{\text{ex}}$  слабо зависит от  $j$  уже при  $N \geq 3.6 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ .

Значительный интерес представляет распределение интенсивности зона-зонного излучения в эффективных кремниевых светодиодах по площади  $p$ - $n$ -переходов. Ранее таких исследований не проводилось. В настоящей работе Si-светодиод помещался в поле зрения микроскопа и исследовалась зависимость интенсивности излучения, поступающего на фотоприемную площадку закрепленного на окуляре микроскопа фотоприемника, от расположения точки наблюдения на поверхности образца. Поле зрения на поверхности образца было ограничено кругом диаметром 0.4 мм. Результаты измере-

ний распределения интенсивности ЭЛ по направлению, параллельному одной из сторон квадратного образца, представлены на рис. 5. При описанных выше условиях эксперимента измерение интенсивности для нескольких произвольно выбранных направлений в пределах площади  $p-n$ -перехода изменялось не более чем на 25%.

В работе [20] было показано, что для исследованного диода величина  $\tau_p$  в несколько раз уменьшалась при снижении температуры от 300 до 80 К. На рис. 6 приведены результаты исследования при 300 и 80 К кинетики ЭЛ и тока через диод для его амплитудного значения 0.4 А. С уменьшением температуры наблюдается значительное уменьшение времени установления амплитудного значения тока, времени задержки начала интенсивного роста ЭЛ, времен нарастания и спада ЭЛ.

#### 4. Заключение

В работе продолжено начатое в [20] описание комплексных исследований эффективного кремниевого светодиода, характеризующегося высокой температурной стабильностью спектральных характеристик зона-зонной ЭЛ. При различных токах исследованы кинетика нарастания и спада ЭЛ, а также кинетика протекания тока и времена жизни неосновных носителей заряда. Обнаружен и объяснен эффект запаздывания интенсивного роста ЭЛ относительно начала подачи на диод импульса напряжения. Впервые оценено распределение интенсивности зона-зонной ЭЛ по площади  $p-n$ -перехода.

Авторы признательны В.И. Вдовину за помощь при исследовании протяженных структурных дефектов.

Работа частично поддержана INTAS (грант № 2001-0194), РФФИ (грант № 02-02-16374), а также отделением Физических наук РАН в рамках научной программы „Физика конденсированных сред“ – „Новые материалы и структуры“.

#### Список литературы

- [1] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, P.J. Reece, M. Gal. *Nature*, **412**, 805 (2001).
- [2] Wai Lek Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. *Nature*, **410**, 192 (2001).
- [3] 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).
- [4] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев. *ФТП*, **35**, 1224 (2001).
- [5] N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, Yu.A. Nikolaev, B.A. Andreev, Z.F. Krasilnik. *Mater. Sci. Eng.*, **B81**, 176 (2001).
- [6] E. Ö. Sveinbjörnsson, J. Weber. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2686 (1996).
- [7] N.A. Sobolev, O.B. Gusev, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, A.M. Emel'yanov. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3326 (1998).
- [8] S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli, G. Borionetti. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 10 131 (2000).
- [9] N.A. Sobolev, O.B. Gusev, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, A.M. Emel'yanov. *J. Luminesc.*, **80**, 357 (1999).
- [10] Н.В. Востоков, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, А.Н. Яблонский, В.Н. Кукин, С.К. Максимов. *Матер. совещ. „Нанопотоника“* (Н. Новгород, 2002) с. 14.
- [11] Th. Dittrich, V.Yu. Timoshenko, J. Rappich, L. Tsybeskov. *J. Appl. Phys.*, **90**, 2310 (2001).
- [12] W. Michaelis, M.H. Pilkuhn. *Phys. St. Sol.*, **36**, 311 (1969).
- [13] T.-C. Ong, K.W. Terrill, S. Tam, C. Hu. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **EDL-4**, 460 (1983).
- [14] А.М. Емельянов, А.Н. Якименко. *Матер. 7 Межнац. совещ. „Радиационная физика твердого тела“* (Севастополь, 1997) с. 56.
- [15] V.Yu. Timoshenko, J. Rappich, Th. Dittrich. *Appl. Surf. Sci.*, **123/124**, 111 (1998).
- [16] R.D. Altukhov, E.G. Kuzminov. *Sol. St. Commun.*, **111**, 379 (1999).
- [17] А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев. *ФТП*, **36**, 454 (2002).
- [18] C.W. Liu, M.H. Lee, Miin-Jang Chen, I.C. Lin, Ching-Fuh Lin. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1516 (2000).
- [19] W. van Roosbroeck, W. Shockley. *Phys. Rev.*, **94**, 1558 (1954).
- [20] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Т.М. Мельникова, S. Pizzini. *ФТП*, **37**, 756 (2003).
- [21] D. Lax, S.F. Neustadter. *J. Appl. Phys.*, **25**, 1148 (1954).
- [22] И.М. Викулин, В.И. Стафеев. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Сов. радио, 1980) гл. 1, с. 50.
- [23] Ю.Р. Носов. *Физические основы работы полупроводникового диода в импульсном режиме* (М., Наука, 1968).
- [24] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды* (М., Мир, 1979) гл. 6, с. 586.

Редактор Л.В. Шаронова

#### A kinetics of electroluminescence in an effective silicon light-emitting diode with temperature-stable spectral characteristics

A.M. Emel'yanov, Yu.A. Nikolaev, N.A. Sobolev, T.M. Mel'nikova\*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Scientific and Manufacturing Enterprise „Orion“,  
111123 Moscow, Russia

**Abstract** Kinetics of electroluminescence (EL) rise and decay has been studied in an effective silicon light-emitting diode, prepared by the diffusion technique and characterized by a high temperature stability of spectral parameters of EL in an area of band-to-band transitions, under different currents. The EL kinetics parameters are compared with the effective minority carrier lifetime and current change kinetics parameters. Onset of a delay-time of an intensity EL increase with respect to the beginning of the voltage impulse applied to the diode has been observed. A distribution of EL over a diode surface has been measured.