Si: Si светодиоды с дислокационной люминесценцией при комнатной температуре

© Н.А. Соболев*, А.Е. Калядин*, М.В. Коновалов*, П.Н. Аруев*, В.В. Забродский*, Е.И. Шек*, К.Ф. Штельмах*+, А.Н. Михайлов●, Д.И. Тетельбаум●

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

⁺ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

195251 Санкт-Петербург, Россия

• Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

603950 Нижний Новгород, Россия

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

(Получена 4 июня 2015 г. Принята к печати 12 июня 2015 г.)

Исследованы кремниевые светодиоды, изготовленные с помощью имплантации ионов Si и газофазного осаждения. В светодиодах на основе *n*-Si наблюдается дислокационная электролюминесценция при комнатной температуре. В светодиодах на основе *p*-Si электролюминесценция гаснет при температурах выше 220 К. Измерены эффективности возбуждения электролюминесценции D1 линии при комнатной температуре, а также D1 и D4 линий при температуре жидкого азота.

1. Введение

Дислокационная люминесценция (ДЛ) с длиной волны ~ 1.6 мкм представляет большой интерес для изготовления светодиодов (СД) для кремниевой оптоэлектроники [1]. К настоящему времени изготовлены работающие при комнатной температуре СД с ДЛ разными методами: методом одноосного сжатия [2], лазерной перекристаллизации [3], прямого сращивания пластин (так называемый bonding) [4], изготовления МОП структур [5] и имплантации ионов редкоземельного элемента Er [6] и Si [7]. Первые три метода практически не могут использоваться в технологии микроэлектроники. Применение примеси Er требует использования высоковольтного имплантера. Самоимплантация ионов используется в серийной технологии. В работе [7] использовался достаточно сложный технологический процесс, включающий две имплантации ионов Si⁺ с энергиями 200 и 450 эВ, который обеспечивал введение дислокационных петель как в сильно легированную бором p^+ -область p^+ -*n*-перехода, так и в базовую область *n*-типа проводимости. В настоящей работе предложен более простой способ изготовления СД, основанный на имплантации ионов Si⁺ с одной энергией и формировании сильно легированных *p*⁺- и *n*⁺-областей из поликристаллического кремния методом газофазного осаждения (CVD), и исследованы свойства таких СД.

2. Экспериментальные условия

Ионы Si⁺ с энергией 100 кэВ имплантировались с дозой $4 \cdot 10^{15}$ см⁻² и плотностью ионного тока 0.33 мкА/см² в пластины кремния, выращенного методом Чохральского, *n*- и *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 4.5 и 20 Ом · см соответственно.

Использовалась (100) ориентация поверхности пластин. Последующий отжиг, в процессе которого происходило термическое окисление и формирование люминесцентных центров, проводился при температуре 1100°C в течение 2 ч в хлорсодержащей атмосфере, представляющей собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией 1%. Для создания $p^+ - n$ и $n^+ - p$ переходов со стороны имплантации ионов кремния вскрывались окна диаметрами 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 и 2 мм в слое SiO₂ и в них методом газофазного осаждения при 850°С в течение 6 мин осаждался сильно легированный бором до концентрации $\sim 10^{20}\,{
m cm^{-3}}~p^+$ -слой поликристаллического кремния и при 850°С в течение 6 мин осаждался сильно легированный фосфором до концентрации $\sim 10^{20}\,{
m cm^{-3}}\,n^+$ -слой поликристаллического кремния. Толщины осажденных слоев составляли $\sim 0.4 - 0.6$ мкм. Для получения омических контактов на обратную сторону пластин при тех же режимах наносились n^+ - и p^+ - слои поликристаллического кремния соответственно. Сверху поликремния на лицевой и обратной сторонах пластины формировались контакты нанесением алюминия толщиной 0.5 мкм.

Спектры ЭЛ измерялись на автоматизированном спектрометре на основе монохроматора МДР-23 и неохлаждаемого фотодиода InGaAs с разрешением 7 нм при 4.2–300 К. ЭЛ возбуждалась прямоугольными импульсами тока с длительностью 5 мс, амплитудой до 510 мА и частотой 32 Гц.

3. Результаты и обсуждение

Спектры ЭЛ p^+-n-n^+ СД при температурах 4.2 и 78.4 К и разных токах приведены на рис. 1 и 2. При гелиевой температуре в спектре (рис. 1) наблюдаются все четыре (D1, D2, D3 и D4) линии ДЛ при длинах волн 1524, 1414, 1314 и 1236 нм соответственно и

¹⁹⁴⁰²¹ Санкт-Петербург, Россия

линия краевой люминесценции при 1130 нм. Из квартета D1-D4 линий наибольший интерес представляет D1 линия, поскольку она "выживает" при комнатной температуре. С ростом тока амплитуды D1, D3 и D4 линий возрастают, тогда как интенсивность D2 линии уменьшается. Аномальное поведение D2 линии с ростом тока накачки не может быть объяснено в рамках существующих моделей. Можно предположить, что при увеличении тока изменяется заполнение носителями заряда уровней центра D2 в пользу центра D1. При температуре 78К наблюдается существенная трансформация спектров в области D1 и D2 линий (рис. 2). С ростом тока (до $\sim 4 \,\mathrm{mA}$) интенсивность D1 линии нарастает при неизменном положении максимума линии. При дальнейшем увеличении тока максимум начинает сдвигаться в коротковолновую сторону. Согласно существующей модели [8], этот сдвиг обусловлен изменением заполнения носителями заряда находящихся в



Рис. 1. Спектр ЭЛ в $p^+ - n - n^+$ СД при 4.25 К и токах, мА: I - 64, 2 - 40.8 и 3 - 16.



Рис. 2. Спектр ЭЛ в $p^+ - n - n^+$ СД при 78.4 К и токах, мА: 1 - 1, 2 - 8, 3 - 32, 4 - 128, 5 - 256 и 6 - 504.



Рис. 3. Температурная зависимость энергетического положения максимума линии D1 (1) и ширины запрещенной зоны, уменьшенной на 0.316 эВ (2).

запрещенной зоне уровней, рекомбинация между которыми вызывает люминесценцию. А именно, при низких уровнях накачки излучательные переходы происходят между дырками и электронами, находящимися наиболее далеко от валентной зоны и зоны проводимости соответственно. Поэтому энергия излучаемых квантов в этом случае минимальна. При увеличении уровня накачки рекомбинация происходит между дырками и электронами, находящимися ближе к валентной зоне и зоне проводимости соответственно. Как следствие, энергия излучаемых квантов увеличивается.

На рис. 3 (кривая 1) приведена температурная зависимость энергетического положения максимума линии D1. При увеличении температуры до $\sim 100 \,\mathrm{K}$ положение максимума сдвигается в коротковолновую сторону. В диапазоне ~ 100-130 К положение максимума изменяется слабо. Наблюдаемый далее длинноволновый сдвиг происходит быстрее, чем уменьшается ширина запрещенной зоны кремния с температурой (кривая 2). Аналогичное поведение положения максимума линии D1 наблюдалось в образцах n-Si с концентрацией фосфора больше чем $6 \cdot 10^{14} \, \mathrm{cm}^{-3}$, подвергнутых одноосной деформации [9]. Поскольку длинноволновый сдвиг положения максимума линии D1 совпадает с эффективной ионизацией атомов легирующей примеси фосфора, авторы работы [9] считают, что электроны, освобожденные с доноров, изменяют энергию оптических переходов за счет экранирования локализованных дислокационных состояний.

На рис. 4 приведены спектры ЭЛ для $p^+ - n - n^+$ СД при комнатной температуре. Положение максимума полосы наблюдается при длине волны ~ 1.59 мкм, что соответствует положению D1 линии в образцах, приготовленных разными методами [1–6]. В имеющихся публикациях D1 линия при комнатной температуре измерялась на пределе чувствительности установок, т.е. приво-



Рис. 4. Спектр ЭЛ в $p^+ - n - n^+$ СД при 300 К и токах, мА: l = 32, 2 - 64, 3 - 96, 4 - 132, 5 - 196, 6 - 220.



Рис. 5. Зависимость интенсивности ЭЛ для пика D1 при 300 К (1), пика D1 при 78.4 К (2) и пика D4 при 78.4 К (3) от плотности тока в $p^+ - n - n^+$ СД.

дились спектры при одной (по-видимому, максимальной) интенсивности накачки (см. [1–6]). В исследованных нами $p^+ - n - n^+$ СД интенсивность ЭЛ была определена в диапазоне более одного порядка величины (рис. 4). Следует отметить, что интенсивность ДЛ при комнатной температуре может быть существенно увеличена, если применить алюминиевое и (или) фосфорное геттерирование и водородную пассивацию центров безызлучательной рекомбинации, как это было продемонстрировано в [2,3]. В спектрах, приведенных на рис. 4, наблюдается еще один максимум при ~ 1.49 мкм, который впервые наблюдается при комнатной температуре. Природа этого уровня неизвестна.

Измеренная зависимость интенсивности люминесценции D1 линии I_{EL} от плотности тока накачки j, приведенная на рис. 5 (кривая I), позволяет определить эффективность возбуждения ЭЛ центра D1 при комнатной температуре, используя известную формулу [1]:

$$I_{\rm EL}/I_{\rm max} = (\sigma\tau j/q)/(\sigma\tau j/q+1), \qquad (1)$$

где I_{max} — максимальная интенсивность ЭЛ, σ — сечение возбуждения ЭЛ, τ — время жизни центра в возбужденном состоянии, q — заряд электрона. Аппроксимация экспериментальной зависимости вышеуказанной формулой дает значение $\sigma\tau$ (D1, 300 K)= $1.2 \cdot 10^{-20}$ см² · с. Эта величина примерно в 3 раза меньше значения, характерного для центров, содержащих ионы Er^{3+} , и в 6 раз меньше значения, характерного для центров, содержащих ионы Ho^{3+} , определенных при комнатной температуре [10,11]. В дальнейшем найденное значение параметра $\sigma\tau$, характеризующее эффективность возбуждения ЭЛ, может быть использовано при сравнении СД с ДЛ при комнатной температуре, изготовленных различными методами.

Зависимость интенсивности ЭЛ от плотности тока накачки при 78 K для D1 линии приведена на рис. 5 (кривая 2). Экспериментальная кривая не описывается формулой (1). Анализ экспериментальных данных (рис. 2) показывает, что при низких уровнях накачки интенсивность люминесценции центра D1 нарастает, но положение максимума при 1511 нм практически не изменяется. С увеличением накачки положение максимума сдвигается в коротковолновую сторону и достигает некоторого стационарного состояния при 1440 нм. Изменение положения максимума можно объяснить существованием двух уровней, положение которых не изменяется. При этом интенсивность более длинноволновой линии при некотором токе достигает насыщения, а более коротковолновая линия проявляется не сразу, а затем становится определяющей. В этом случае экспериментальная кривая 2 на рис. 5 хорошо аппроксимируется выражением:

$$I_{\rm EL} = I_1 [(\sigma \tau)_1 j/q] / \{ [(\sigma \tau)_1 j/q] + 1 \} + I_2 [(\sigma \tau)_2 j/q] / \{ [(\sigma \tau)_2 j/q] + 1 \}, \qquad (2)$$

где I_1 и I_2 — максимальные интенсивности ЭЛ для первого и второго центров, $(\sigma \tau)_1$ и $(\sigma \tau)_2$ — произведения сечения возбуждения ЭЛ на время жизни центра в возбужденном состоянии для этих центров. Эффективности возбуждения ЭЛ для обоих центров равны $(\sigma \tau)_1 = 1.6 \cdot 10^{-18}$ и $(\sigma \tau)_2 = 5.6 \cdot 10^{-21}$ см² · с. Эти величины достаточно хорошо коррелируют со значениями эффективности возбуждения фотолюминесценции при 78 K в образцах, имплантированных ионами кремния $(1.2 \cdot 10^{-18}$ см² · с) и ионами эрбия $(9.5 \cdot 10^{-21}$ см² · с) [1]. Это указывает на то, что в образцах, изготовленных при разных условиях, образуются идентичные центры ДЛ.

По-видимому, аналогично линии D1 имеет место длинноволновый сдвиг и для D2 центра (рис. 2). Существенного сдвига линий D3 и D4 при нагревании образца от 4.2 до 78 К не наблюдалось.

Зависимость интенсивности ЭЛ от плотности тока накачки для *D*4 линии при 78.4 К приведена на рис. 5 (кривая 3) и описывается формулой (1). Рассчитанное из этой зависимости значение эффективности возбуждения ЭЛ для *D*4 линии равно $\sigma\tau$ (*D*4, 78.4 K) = $= 1.3 \cdot 10^{-20}$ см² · с. В литературе значение $\sigma\tau$ (*D*4) ранее не приводилось.

Были исследованы также $n^+ - p - p^+$ СД. При температуре 4.2 К наблюдались все четыре линии ДЛ D1-D4. Положения D3 и D4 линий совпадают с их положением в $p^+ - n - n^+$ СД, тогда как положения D1 и D2 линий сдвинуты в длинноволновую сторону. При увеличении температуры интенсивность линий ДЛ уменьшается и температурная зависимость линии D1 регистрируется до 220 К (зависимость не приводится). Рассчитанное из зависимости интенсивности ЭЛ от плотности тока накачки для D4 линии при 78.4 К значение эффективности возбуждения ЭЛ для этой линии достаточно хорошо коррелирует со значением, полученным для $p^+ - n - n^+$ СД.

4. Заключение

Таким образом, в $p^+ - n - n^+$ СД, изготовленных с помощью имплантации ионов Si и газофазной эпитаксии, дислокационная люминесценция наблюдается при комнатной температуре, и интенсивность линии D1 регистрируется в диапазоне одного порядка величины. В таких диодах измерена эффективность возбуждения дислокационной ЭЛ для D1 центра при комнатной температуре, а также D1 и D4 центров при 78 К. В $n^+ - p - p^+$ светодиодах электролюминесценция гаснет при температурах выше 220 К.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-02-00473).

Список литературы

- [1] Н.А. Соболев. ФТП, 44, 3 (2010).
- [2] V. Kveder, V. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Zeibt, W. Schreter. Appl. Phys. Lett., 84, 2106 (2004).
- [3] E.O. Sveinbjornsson, J. Weber. Appl. Phys. Lett., **69**, 2686 (1996).
- [4] M. Kittler, X. Yu, T. Mchedlidze, T. Arguirov, O.F. Vyvenko, W. Seifert, M. Reiche, T. Wilhelm, M. Seibt, O. Voß, A. Wolff, W. Fritzsche. Small, 3, 964 (2007).
- [5] X. Yu, W. Seifert, O.F. Vyvenko, M. Kittler, T. Wilhelm, M. Reiche. Appl. Phys. Lett., 93, 041 108 (2008).
- [6] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.В. Забродский, Н.В. Забродская, В.Л. Суханов, Е.И. Шек. ФТП, 41, 635 (2007).
- [7] Tu Hoang, Jisk Holleman, Phuong LeMinh, Jurriaan Schmitz, Teimuraz Mchedlidze, Tzanimir Arguirov, Martin Kittler. IEEE Trans. Electron Dev, 54(8), 1860 (2007).
- [8] V.V. Kveder, E.A. Steinman, S.A. Shevchenko, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, 51 (16), 10520 (1995).
- [9] E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, N.V. Abrosimov. Sol. St. Phenomena, 131–133, 607 (2008).

- [10] N.A. Sobolev. Physica B, 308-310, 333 (2001).
- [11] N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, R.N. Kyutt, Yu.A. Nikolaev. Sol. St. Phenomena, 69–70, 371 (1999).

Редактор А.Н. Смирнов

Si: Si Light-emitting Diodes with Room-Temperature dislocation-related Luminescence

N.A. Sobolev*, A.E. Kalyadin*, M.V. Konovalov*, P.N. Aruev*, V.V. Zabrodskiy*, E.I. Shek*, K.F. Shtel'makh*+, A.N. Mikhaylov•, D.I. Tetel'baum•

* Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
+ Peter the Great Saint-Petersburg
Polytekhnic University,
195251 St. Petersburg, Russia
• Lobachevski State University,
603950 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract Si-based light-emitting diodes produced by Si ion implantation and by chemical vapor deposition have been studied. Room temperature dislocation-related electroluminescence is observed in light-emitting diodes based on n-Si. In light-emitting diodes based on p-Si, electroluminescence is quenching at temperatures higher 220 K. The effectiveness of electroluminescence excitation is measured for the D1 line at room temperature as well as for the D1 and D4 lines at liquid nitrogen temperature.