

Эффективный кремниевый светодиод с температурно-стабильными спектральными характеристиками

© А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Т.М. Мельникова*, S. Pizzini⁺

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

* НПО „Орион“,

111123 Москва, Россия

⁺ INFN and Department of Materials Science,
I-20126 Milan, Italy

(Получена 25 сентября 2002 г. Принята к печати 4 ноября 2002 г.)

Описывается влияние температуры на параметры зона-зонного спектра излучения изготовленного из монокристаллического кремния светодиода, в котором наблюдается самая высокая из известных температурная стабильность как интенсивности электролюминесценции в максимуме распределения по длинам волн (I_{EL}^m), так и длины волны, соответствующей этому максимуму (λ_m). Внутренняя квантовая эффективность светодиода при комнатной температуре оценивается величиной не менее 0.1%. Величина I_{EL}^m изменяется не более чем на $\sim 10\%$ при изменении температуры от 120 до 300 К. λ_m практически не изменяется в диапазоне температур 200–300 К. Рекордная стабильность λ_m связывается с интерференционными эффектами в окисной пленке, через которую выводится излучение светодиода. Показано, что одной из важных причин, определяющих стабильность I_{EL}^m , является уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда с уменьшением температуры.

1. Введение

Монокристаллический кремний относится к непрямозонным полупроводникам, в которых излучательная зона-зонная рекомбинация обычно может происходить с участием фононов. Это обуславливает значительно меньшую (на несколько порядков величины) вероятность зона-зонных переходов в непрямозонных полупроводниках по сравнению с прямозонными. Долгое время в связи с этим монокристаллический кремний многими исследователями считался бесперспективным для создания эффективных светоизлучающих приборов с зона-зонным спектром излучения. Это заблуждение было убедительно опровергнуто только в 2001 году, когда появились два сообщения о создании кремниевых светодиодов, излучающих в области зона-зонной рекомбинации и по квантовой эффективности при комнатной температуре почти не уступающих светодиодам на основе прямозонных полупроводников [1,2].

Как известно, внутренняя квантовая эффективность зона-зонного излучения η_i может быть определена по формуле

$$\eta_i = \tau_p / \tau, \quad (1)$$

где τ_p — время жизни неосновных носителей заряда, обусловленное в Si главным образом безызлучательной рекомбинацией, τ — излучательное время жизни. Как в работе [1], так и в работе [2] достижение высоких значений квантовой эффективности авторы по сути связывают с достижением высоких значений τ_p . В [1] применялась специальная технология, обеспечивающая минимизацию безызлучательных рекомбинационных потерь в объеме и на поверхности полупроводника. В [2], как предполагают авторы этой работы, безызлучательная рекомбинация была значительно ослаблена ограничениями

для диффузии носителей заряда, вносимыми потенциальными барьерами дислокационных петель, наличие которых было подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями. Можно отметить также, что некоторые исследователи рассматривают и другой возможный механизм положительного влияния дислокаций на эффективность зона-зонной излучательной рекомбинации. Напряжения и соответствующие искажения в зонной структуре, обусловленные дислокациями, могут приводить к уменьшению в этих областях излучательного времени жизни [3]. Для понимания причин достижения высоких значений квантовой эффективности кремниевых светодиодов и возможной роли дислокаций, следовательно, требуются экспериментальные и теоретические исследования влияния различных факторов на физические параметры, характеризующие зона-зонное излучение. Экспериментальных исследований зона-зонной излучательной рекомбинации в монокристаллическом кремнии при комнатной температуре к настоящему времени было выполнено очень мало (кроме [1,2] см. также [3–10]). Теоретическое выражение для излучательного времени жизни было опубликовано в работе Ван Русбрека и Шокли [11] еще в 50-х годах прошлого века, причем в [11] (см. также [12,13]) отмечается, что результирующая формула получена для случая малых приращений концентрации носителей относительно равновесной. В дальнейшем теория определения излучательного времени жизни, насколько нам известно, не претерпела существенных изменений, но полученная в [11] формула стала использоваться некоторыми исследователями (см., например, [3,8]) и для случая, когда концентрация инжектированных неравновесных носителей превосходит концентрацию легирующей примеси (так называемый случай высокого уровня инжекции [14]). Если распространить полученное в [11] выражение на слу-

чай высокого уровня инжекции, то величина, обратная излучательному времени жизни, будет прямо пропорциональна концентрации инжектированных носителей. Для подтверждения или опровержения опубликованных в печати и изложенных выше физических представлений и создания на их основе кремниевых светоизлучающих приборов, которые могут найти применение на практике, требуются дальнейшие исследования зона-зонного рекомбинационного излучения в кремниевых диодах, изготовленных по различным технологиям, в различных режимах их работы. Такого рода исследования являлись одной из целей настоящей работы. В частности, в работе впервые сообщается о технологии, характеристиках и физических принципах работы кремниевого светодиода, в котором наблюдается высокая температурная стабильность как интенсивности электролюминесценции (ЭЛ), так и положения максимума распределения зона-зонного излучения по длинам волн λ .

2. Экспериментальные условия

Исследованные диоды были изготовлены по планарной технологии из пластины монокристаллического n -Si, толщиной ~ 0.35 мм, с концентрацией легирующей примеси $\sim 6 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$. После финишной отмыжки в аммиачно-перекисном растворе пластина окислялась во влажном кислороде при 1150°C в течение 2 ч. P - n -переходы формировались диффузией через 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 его 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 отмыжки пластина подлегирировалась с обратной стороны фосфором диффузионно из жидкого источника PCl_3 в атмосфере азота при 1000°C в течение 1 ч. Концентрация бора и фосфора в приповерхностных p^+ - и n^+ -слоях соответственно составляла $\sim 3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Омические контакты формировались напылением Al в вакууме без дополнительного вжигания. На обратную сторону пластины наносился сплошной слой Al, а на лицевой стороне Al-контакт был сформирован с использованием фотолитографии в виде тонкой полоски по периметру площади p - n -перехода. Излучение из центральной, не закрытой Al, части площади p - n -перехода с помощью линзовой системы фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-23 (при измерениях спектров ЭЛ) или на входное окно германиевого фотодиода ФД-10 АГ (при измерениях кинетики ЭЛ и квантовой эффективности). На выходе монохроматора излучение регистрировалось неохлаждаемым InGaAs-фотодиодом с использованием селективного нановольтметра. Все представленные спектральные характеристики были скорректированы с учетом спектральных характеристик как фотоприемника, так и всего оптического тракта. Для возбуждения ЭЛ использова-

лось импульсное напряжение частотой 32 Гц при длительности импульсов прямого тока $t_0 = 0.2$ –5 мс. При измерениях кинетики нарастания и спада ЭЛ постоянная времени регистрирующего устройства составляла 2.7 мкс. Образцы закреплялись на массивном медном цилиндре. Температурные зависимости измерялись в диапазоне температур (T) от 80 до 300 К.

Времена жизни носителей заряда определялись по методу, предложенному в работе [15]. Величина τ_p при выполнении условия $0.1 < I_1/I_0 < 1$ вычислялась по упрощенной формуле [16]

$$\tau_p \approx t_1 I_1 / 0.2 I_0, \quad (2)$$

где I_0 — амплитуда импульса прямого тока, I_1 и t_1 — соответственно амплитуда и длительность части импульса обратного тока, соответствующей фазе высокой обратной проводимости диода. Вследствие низкой концентрации легирующей примеси в n -области диода во всех экспериментах по определению τ_p выполнялись условия высокого уровня инжекции [14]. Важно отметить также, что, согласно [14], при высоком уровне инжекции можно пренебречь влиянием на результаты определения τ_p по методу [15] электрического поля, возникающего в диффузионных p - n -переходах из-за плавного изменения концентрации примеси.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прямая ветвь вольт-амперной характеристики диода представлена на рис. 1. Измеренные при различных температурах, при амплитуде и длительности импульсов

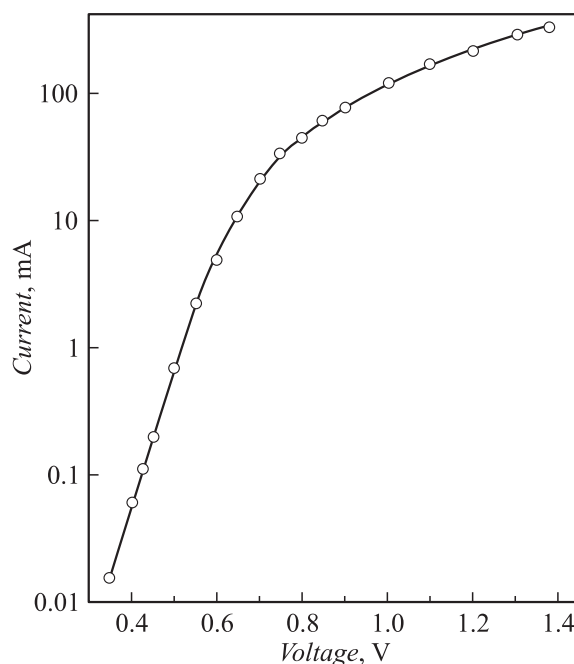


Рис. 1. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики диода.

тока соответственно 300 мА и $t_0 = 1$ мс, спектры ЭЛ представлены на рис. 2. Разрешение монохроматора составляло 3 нм. При $t_0 = 1$ мс положение максимума спектра ЭЛ исследованного диода в области зона-зонного излучения кремния как при 80, так и при 300 К практически не зависело от тока во всем диапазоне исследованных токов (20–500 мА). Отсутствие смещения максимума спектральной характеристики указывает на отсутствие значительного разогрева благодаря малой длительности импульсов тока, большой их скважности и наличию хорошего теплоотвода. Как видно из рис. 2, ЭЛ характеризуется высокой температурной стабильностью как по интенсивности излучения в максимуме спектрального распределения (I_{EL}^m), так и по длине волны, соответствующей I_{EL}^m (λ_m). Так, в диапазоне температур $T = 200–300$ К $\lambda_m = 1.136$ мкм, а при дальнейшем уменьшении температуры до 80 К λ_m уменьшается всего на 4 нм. Температурные зависимости I_{EL}^m и полуширины пика ЭЛ ($\delta\lambda_{1/2}$) представлены на рис. 3. Там же приведена зависимость от температуры интегральной интенсивности ЭЛ (площади под кривой спектра ЭЛ) (I_{EL}^s). Как видно из рис. 3, изменения I_{EL}^m не превышают $\sim 10\%$ при $T \gtrsim 120$ К и $\sim 20\%$ во всем исследованном температурном интервале. Изменения I_{EL}^s не превышают $\sim 20\%$ в более узком диапазоне температур ($\sim 200–300$ К). Более значительные изменения I_{EL}^s по сравнению с I_{EL}^m , как видно из рис. 3, связаны с температурным изменением ширины спектра ЭЛ. Полученные спектры по температурной стабильности λ_m почти не уступают, а по стабильности I_{EL}^m даже превосходят наиболее температурно стабильные из известных спектров для кремниевых светодиодов, в которых излучение обусловлено переходами внутри f -оболочки ионов редкоземельных элементов (Er^{3+} , Ho^{3+}), возбуждаемых в режиме пробоя $p-n$ -перехода [17,18]. Отметим, что высокая температурная стабильность I_{EL}^m (но не λ_m) зона-зонного излучения отмечена и в кремниевых светодиодах, исследованных в работе [2]. Поскольку в [2] диоды были сформированы по существенно другой технологии (ионной имплантацией с последующим отжигом), полученные нами результаты показывают, что температурная стабильность I_{EL}^m в области зона-зонного излучения может быть достигнута при достаточно широком круге технологий кремниевых светоизлучающих диодов. Температурная зависимость интегральной интенсивности ЭЛ (I_{EL}^s) при фиксированной величине тока, как следует из выражения (1), определяется температурными зависимостями τ_p и τ . В настоящей работе мы измерили зависимость τ_p от температуры T при пропускании прямого тока 300 мА, которая вместе с экспериментальной кривой $I_{EL}^s(T)$, полученной при той же величине тока, приведена на рис. 4. Как видно из рис. 4, сравниваемые кривые в выбранном масштабе изображения I_{EL}^s , τ_p и в пределах погрешности эксперимента хорошо коррелируют между собой при изменении как τ_p , так и I_{EL}^s в несколько раз. Это показывает, что уменьшение I_{EL}^s при уменьшении температуры в исследованном диоде обусловлено в значительной степени уменьшением τ_p ,

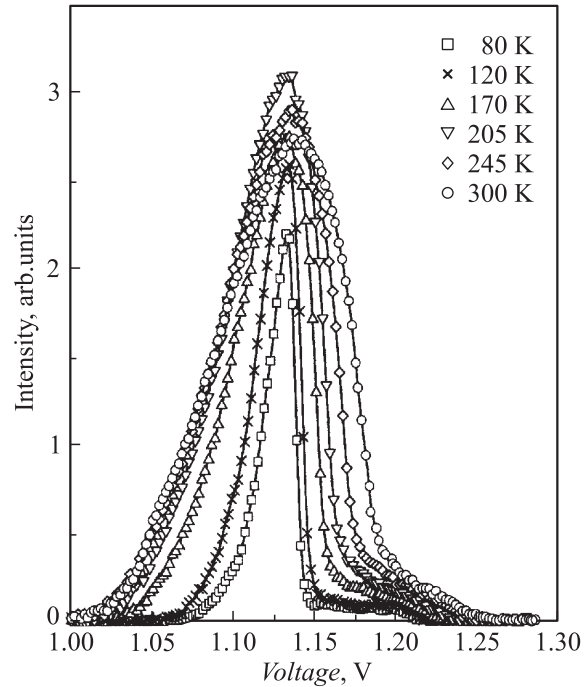


Рис. 2. Спектры ЭЛ кремниевого светодиода, измеренные при различных температурах и токе 300 мА.

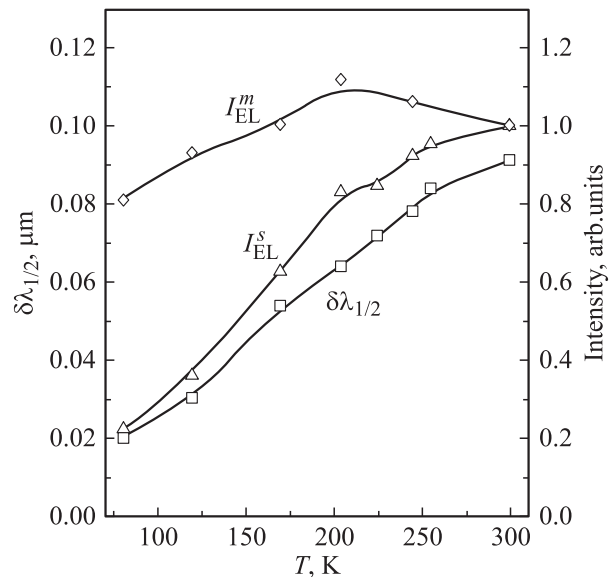


Рис. 3. Зависимости от температуры интенсивности ЭЛ в максимуме распределения по длинам волн (I_{EL}^m), площади под кривой спектра ЭЛ (I_{EL}^s) и полуширины пика ЭЛ ($\delta\lambda_{1/2}$).

что в совокупности с другими факторами, в частности, способными приводить в тех же условиях к росту I_{EL}^m (сужение спектра ЭЛ, переход к рекомбинации через экситоны), и приводит к высокой температурной стабильности I_{EL}^m .

Отметим, что в настоящей работе нам не удалось зарегистрировать зона-зонную фотолуминесценцию при освещении диода видимым излучением мощно-

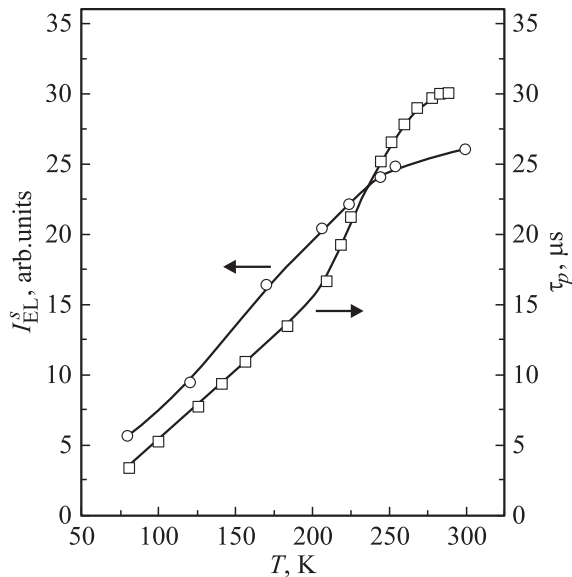


Рис. 4. Зависимости от температуры времени жизни неосновных носителей заряда (τ_p) и площади под кривой спектра ЭЛ в области зона-зонной рекомбинации (I_{EL}^s).

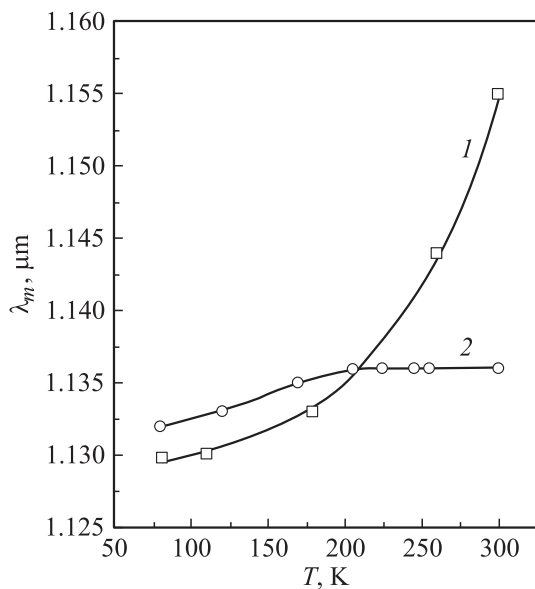


Рис. 5. Зависимости длины волны, соответствующей максимуму распределения интенсивности ЭЛ по длинам волн (λ_m), от температуры. 1 — светодиод из работы [2], 2 — светодиод, исследованный в настоящей работе.

стью ~ 50 мВт. Это можно объяснить высоким темпом безызлучательной рекомбинации в сильно легированной p -области диода.

На рис. 5 (кривая 1) представлена построенная по опубликованным в [2] экспериментальным данным зависимость λ_m от температуры. На этом же рисунке приведена зависимость $\lambda_m(T)$ для светодиода, исследованного в настоящей работе (кривая 2). Можно видеть, что при

$T \lesssim 200$ К зависимости 1 и 2 практически не различаются. Наблюдаемое незначительное различие (2 нм) находится в пределах погрешности измерений. При $T > 200$ К кривые 1 и 2 на рис. 5 начинают значительно расходиться. Мы объясняем это расхождение специфическими условиями вывода излучения из объема полупроводника для этих двух диодов. В процессе изготовления исследованного в настоящей работе диода (в основном при разгонке бора) на поверхности кремния, с которой производился сбор излучения, была сформирована окисная пленка, и интерференционные явления в этой пленке могли влиять на наблюдаемый спектр излучения. Это предположение подтвердили сравнительные измерения спектров отражения при использовании неокисленной поверхности кремния и при близком к нормальному падении света (отклонение меньше 30°). Экспериментальная зависимость отношения коэффициентов отражения поверхности кремния с окисной пленкой (R) и неокисленного кремния (R_{Si}) от длины волны падающего излучения в области зона-зонного излучения кремния представлена на рис. 6 (зависимость 1). Можно отметить, во-первых, большую (при $1.05 \leq \lambda \leq 1.2$ мкм) величину коэффициента отражения поверхности кремния с окисной пленкой по сравнению с неокисленной поверхностью кремния. Во-вторых, величина R/R_{Si} уменьшается в сторону более коротких волн. Поскольку влияние окисной пленки на отражение излучения, падающего на поверхность кремния изнутри, качественно аналогично, в результате формирования окисной пленки можно ожидать роста отношения интенсивности излучения светодиода в области более коротких волн по отношению к интенсивности излучения в области более длинных волн. Это подтверждает сравнение измеренных при комнатной температуре спектров ЭЛ диода до и после стравливания в плавиковой кислоте окисной пленки со светоизлучающей поверхности диода (см. кривые 2 и 3 на рис. 6). После стравливания окисной пленки λ_m увеличилась на $\delta\lambda_1 \approx 7$ нм. Однако интерференционные эффекты в окисной пленке исследованного нами прибора не позволяют полностью объяснить различия λ_m при комнатной температуре для кривых 1 и 2 на рис. 5. Другим существенным различием условий вывода излучения из полупроводника в настоящей работе и в работе [2] является то, что в [2] излучение на фотоприемник собиралось со стороны полупроводниковой пластины, обратной сформированному p - n -переходу. В работе [9] было показано, что при регистрации при комнатной температуре излучения кремниевого диода с обратной стороны пластины максимум в спектре зона-зонной ЭЛ смещается в сторону больших длин волн по сравнению с регистрацией со стороны p - n -перехода. Этот сдвиг связан с ростом коэффициента поглощения в сторону более коротких волн и для исследованного в [9] диода составил $\delta\lambda_2 \approx 12$ нм. Величина ($\delta\lambda_1 + \delta\lambda_2$) практически совпадает с разностью λ_m для кривых 1 и 2 на рис. 5 при комнатной температуре. При уменьшении температуры образца спектр ЭЛ сужается и все больше начинает определяться рекомбинацией через экситоны [12]. Влия-

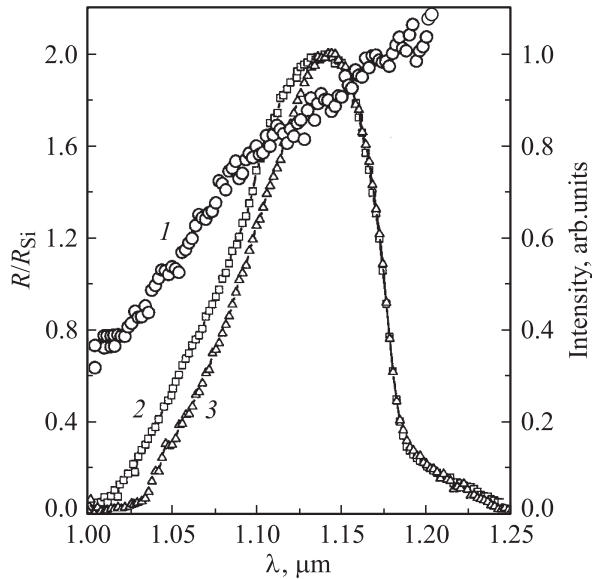


Рис. 6. Спектральная характеристика отношения коэффициента отражения света от поверхности исследованного диода с окисной пленкой (R) и коэффициента отражения неокисленной поверхности кремния (R_{Si}) при близком к нормальному падении излучения (I), а также нормированные на максимальную интенсивность спектры ЭЛ исследованного светодиода до (2) и после (3) травливания окисной пленки, измеренные при 300 К, токе 100 мА.

ние спектра отражения окисной пленки и спектра поглощения кремниевой пластины на положение максимума спектра излучения при этом значительно уменьшается и при $T \lesssim 200$ К, как следует из рис. 5, становится пренебрежимо малым.

Внешняя квантовая эффективность при комнатной температуре (η_{ex}) исследованного в настоящей работе кремниевое светодиода вычислялась из измерений 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 светодиода в пространстве. Кроме того, предполагалось, что все излучение, сфокусированное на входное окно фотодиода, которое было выполнено в виде вмонтированной в корпус диода мини-линзы, собиралось на фотоприемную площадку фотодиода. При токе 300 мА и комнатной температуре η_{ex} составила величину $\sim 0.006\%$. Эта величина на порядок уступает η_{ex} для кремниевое диода планарной конструкции, описанного в [1], что может быть связано со значительно большими временами жизни неосновных носителей заряда, достигнутыми в работе [1]. Кроме того, меньшие значения η_{ex} частично могут быть обусловлены более высоким коэффициентом внутреннего отражения излучения из-за наличия окисной пленки (см. рис. 6). В связи с этим возможно, что нанесение диэлектрической пленки с другими (просветляющими) свойствами при определенных условиях может позволить

в несколько раз увеличить η_{ex} описанного в настоящей работе диода с сохранением температурной стабильности его спектральных характеристик. Для кремниевое светодиода, в котором не использованы специальные конструкторские решения, способствующие увеличению внешнего квантового выхода, вследствие высокого значения показателя преломления Si отношение η_i/η_{ex} весьма велико (см., например, [13]). На основании вышеизложенного внутренняя квантовая эффективность исследованного в настоящей работе кремниевое светодиода при комнатной температуре может быть оценена величиной не менее 0.1%. Приблизить внешнюю квантовую эффективность к этому значению может, например, описанное в [1] специальное текстурирование поверхности кремния с использованием селективного травления. Такое текстурирование позволило авторам [1] увеличить η_{ex} кремниевое светодиода на порядок величины по сравнению с диодом планарной конструкции. Интересно отметить, что величина η_{ex} , полученная в работе [2], составила $\sim 0.1\%$, т.е. оказалась выше, чем для светодиода планарной конструкции, описанного в [1]. Это превышение было достигнуто несмотря на то, что в [2], в отличие от [1], не сообщается о принятии специальных мер для минимизации рекомбинационных потерь на поверхности полупроводника. Последнее подтверждает актуальность исследования влияния дислокаций на зона-зонную люминесценцию кремния.

При токе 300 мА интенсивность ЭЛ в исследованном диоде достигала значения, равного 0.63 от максимального, за время ~ 35 мкс, а спадала с постоянной времени ~ 18 мкс. Исследования кинетики нарастания и спада ЭЛ для описанного светодиода более подробно будут изложены и обсуждены в следующем сообщении.

4. Заключение

В работе рассмотрены технология изготовления и влияние температуры на спектральные параметры зона-зонного излучения эффективного (внутренняя квантовая эффективность при комнатной температуре не менее 0.1%) кремниевое светодиода, в котором наблюдается самая высокая из известных температурная стабильность как интенсивности электролюминесценции в максимуме распределения по длинам волн, так и положения этого максимума. Показано, что одной из причин достижения высокой стабильности является уменьшение при понижении температуры времени жизни неосновных носителей заряда. Рекордная температурная стабильность λ_m связана с интерференционными эффектами в окисной пленке, покрывающей светоизлучающую поверхность диода.

Работа частично поддержана INTAS (грант № 01-0194), РФФИ (грант № 02-02-16374) и РФФИ-Бюро научно-технического сотрудничества Австрии (грант № 01-02-02000 БНТС_а).

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] Th. Dittrich, V.Yu. Timoshenko, J. Rappich, L. Tsybeskov. *J. Appl. Phys.*, **90**, 2310 (2001).
- [4] W. Michaelis, M.H. Pilkuhn. *Phys. St. Sol.*, **36**, 311 (1969).
- [5] T.-C. Ong, K.W. Terrill, S. Tam, C. Hu. *IEEE El. Dev. Lett.*, **EDL-4**, 460 (1983).
- [6] А.М. Емельянов, А.Н. Якименко. *Матер. 7 Межнац. совещ. „Радиационная физика твердого тела“* (Севастополь, 1997) с. 56.
- [7] V.Yu. Timoshenko, J. Rappich, Th. Dittrich. *Appl. Surf. Sci.*, **123/124**, 111 (1998).
- [8] R.D. Altukhov, E.G. Kuzminov. *Sol. St. Commun.*, **111**, 379 (1999).
- [9] А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев. *ФТП*, **36**, 454 (2002).
- [10] C.W. Liu, M.H. Lee, Miin-Jang Chen, I.C. Lin, Ching-Fuh Lin. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1516 (2000).
- [11] W. van Roosbroeck, W. Shockley. *Phys. Rev.*, **94**, 1558 (1954).
- [12] Р. Смит. *Полупроводники* (М., Мир, 1982) с. 302, 402.
- [13] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды* (М., Мир, 1979) гл. 3, с. 103, 551, 577.
- [14] Ю.Р. Носов. *Физические основы работы полупроводникового диода в импульсном режиме* (М., Наука, 1968) гл. 1, с. 16–19; гл. 2, с. 61, 62; гл. 5, с. 183–187.
- [15] B. Lax, S.F. Neustadter. *J. Appl. Phys.*, **25**, 1148 (1954).
- [16] И.М. Викулин, В.И. Стафеев. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Сов. радио, 1980) гл. 1, с. 50.
- [17] N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, K.F. Shtel'makh. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1930 (1997).
- [18] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев. *ФТП*, **34**, 1069 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Effective silicon light emitting diode with temperature-stable spectral characteristics

A.M. Emel'yanov, N.A. Sobolev, T.M. Mel'nikova *, S. Pizzini †

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

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

† INFN and Department of Materials Science,
I-20126 Milan, Italy

Abstract The influence of temperature on parameters of the band-to-band emission spectrum has been studied on a silicon single crystal light-emitting diode showing the highest temperature stability of the electroluminescence intensity at the maximum of the distribution over wavelengths (I_{EL}^m) as well as of the wavelength corresponding to the maximum (λ_m). An internal quantum efficiency of the diode at room temperature is estimated as a value exceeding 0.1%. It has been shown that the decrease of minority charge carrier lifetime, observed as the temperature decreased is one of determining the I_{EL}^m stability.