

# Кремниевые светодиоды с дислокационной люминесценцией, сформированные с участием кислородных преципитатов

© Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, К.Ф. Штельмах, П.Н. Аруев, В.В. Забродский, Е.И. Шек

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru

Поступила в Редакцию 15 июня 2022 г.  
В окончательной редакции 30 июня 2022 г.  
Принята к публикации 30 июня 2022 г.

Исследованы кремниевые светодиоды с дислокационной электролюминесценцией при комнатной температуре. При изготовлении светодиодных структур хорошо известный метод формирования центров дислокационной люминесценции в процессе отжига кремния с высокой концентрацией кислорода в потоке аргона был модифицирован путем введения предварительной имплантации ионов  $O^+$  и проведения заключительного отжига в хлорсодержащей атмосфере. В спектрах электролюминесценции при токах  $< 150$  мА доминирует D1 линия дислокационной люминесценции, при увеличении тока начинает доминировать линия краевой люминесценции. Эффективность возбуждения электролюминесценции D1 центра при комнатной температуре равна  $3.3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$ .

**Ключевые слова:** светодиоды, дислокационная люминесценция, кремний, кислородные преципитаты.

DOI: 10.21883/FTP.2022.09.53413.9917

## 1. Введение

Дислокационная люминесценция (ДЛ) в кремнии была открыта в 1976 г. [1], и с тех пор было предложено множество различных методов ее реализации (см. [2,3] и литературу в них). Только через 20 лет с помощью методов одноосного сжатия и лазерной перекристаллизации были изготовлены светодиоды (СД) с дислокационной ЭЛ при комнатной температуре [4–6]. ДЛ при комнатной температуре была достигнута благодаря применению методов алюминиевого и фосфорного геттерирования, а также водородной пассивации центров безызлучательной рекомбинации. Отметим, что из нескольких обнаруженных линий ДЛ только так называемая D1 линия с длиной волны  $\sim 1.6$  мкм наблюдается при комнатной температуре. Развитие концепции инженерии дефектов в имплантационной технологии позволило создать СД с дислокационной ЭЛ при комнатной температуре путем имплантации ионов  $Er^+$  [7] и  $Si^+$  [8] и последующего отжига, а также электронного облучения и последующего отжига [9]. Представляет интерес поиск новых возможностей формирования СД с дислокационной ЭЛ при комнатной температуре. Известен метод изготовления светоизлучающих структур с дислокационной фотолюминесценцией путем проведения многоступенчатых отжигов при температурах 650–800°C, в процессе которых происходило образование кислородных преципитатов и других структурных дефектов (в том числе дислокаций), и заключительного отжига при 1000°C, когда формируются центры ДЛ [10–12]. Все отжиги проводились в потоке аргона. Насколько нам известно, в литературе не сообщалось об изготовлении СД таким способом. Недавно мы предложили для увеличения интенсивности дислокационной фотолюминесценции

в таких структурах использовать предварительную имплантацию ионов  $O^+$  и проводить заключительный отжиг в хлорсодержащей атмосфере [13,14]. Дополнительная имплантация ионов увеличивала концентрацию окисных преципитатов и изменяла дефектную структуру образцов, прошедших низкотемпературные отжиги, а использование хлорсодержащей атмосферы модифицировало дефектную структуру и позволяло геттерировать центры безызлучательной рекомбинации. Интересно отметить результаты работ [15,16], в которых добавление предварительной имплантации ионов  $Ge^+$  позволило существенно увеличить интенсивность люминесценции в структурах кремния с  $GeSi$  квантовыми точками, которые формировались в процессе эпитаксиального роста. Цель настоящей работы заключалась в разработке технологии, основанной на комбинации методов ионной имплантации и формировании кислородных преципитатов, для создания и исследования свойств СД с ДЛ.

## 2. Методика эксперимента

В качестве исходного образца использовалась пластина кремния толщиной 480 мкм, выращенного методом Чохральского,  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и ориентацией поверхности (100). По данным измерения ИК-поглощения, концентрация кислорода равнялась  $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а концентрация углерода была меньше  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Ионы  $O^+$  с энергиями и дозами  $350/1.5 \cdot 10^{15}$ ,  $225/0.9 \cdot 10^{15}$  и  $150/0.7 \cdot 10^{15} \text{ кэВ/см}^{-2}$  имплантировались при комнатной температуре. Это обеспечивало получение на глубине от 0.3 до 0.8 мкм расчетного значения однородного распределения атомов кислорода  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , получен-

ного с использованием программы SRIM-2013 [17,18]. Двухстадийный отжиг в потоке Ag при температурах и временах  $650^{\circ}\text{C}/7\text{ ч} + 800^{\circ}\text{C}/4\text{ ч}$  проводился для отжига радиационных дефектов, формирования кислородных преципитатов, дислокаций и других протяженных дефектов. Такой отжиг используется в технологии интегральных схем для геттерирования быстро диффундирующих примесей, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. Последующий отжиг при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 6 ч в хлорсодержащей атмосфере, представляющей собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией 1%, использовался для создания центров дислокационной люминесценции. При этом на поверхностях пластины вырос слой термического окисла. Для создания  $p^+ - n$ -перехода со стороны имплантации ионов кислорода вскрывались окна диаметром 2 мм в слое  $\text{SiO}_2$ , и в них методом газофазного осаждения при  $850^{\circ}\text{C}$  в течение 6 мин осаждался сильно легированный бором до концентрации  $\sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$   $p^+$ -слой поликристаллического кремния. С обратной стороны пластины при  $850^{\circ}\text{C}$  в течение 6 мин осаждался сильно легированный фосфором до концентрации  $\sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$   $n^+$ -слой поликристаллического кремния. Толщины осажденных слоев составляли  $\sim 0.5\text{ мкм}$ . Сверху поликремния на лицевой и обратной сторонах пластины формировались контакты нанесением алюминия толщиной 0.5 мкм. Спектры ЭЛ в диапазоне 1000–1650 нм измерялись на автоматизированном спектрометре на основе монохроматора МДР-23 и неохлаждаемого фотодиода InGaAs. Измерения ЭЛ проводились при комнатной температуре в криосистеме UTRECS с точностью поддержания температуры  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . ЭЛ возбуждалась прямоугольными импульсами тока с длительностью 15 мс, амплитудой до 200 мА и частотой 32 Гц. Разрешение установки составляло 5 нм.

### 3. Экспериментальные результаты

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) исследуемого диода при комнатной температуре приведена на рис. 1. Исследование ЭЛ проводилось на линейном участке ВАХ, когда ток через диод определяется сопротивлением базы [19]. Напряжение отсечки  $\sim 0.6\text{ В}$ .

Спектры ЭЛ для  $p^+ - n - n^+$  СД при комнатной температуре приведены на рис. 2. В спектрах наблюдаются две широкие линии: так называемая D1 линия ДЛ с длиной волны 1610 нм и линия собственной люминесценции кремния с длиной волны 1143 нм, получившая название краевой (near-band-edge, NBE) линии люминесценции. В исследуемом диапазоне токов положения максимумов линий не изменяются. Положение максимума D1 линии соответствует положению этой линии в образцах, изготовленных разными методами [2–9]. Интересно отметить, что на начальном этапе роста тока интенсивность D1 линии превышает интенсивность краевой линии, а затем начинает доминировать краевая линия. В спектрах,

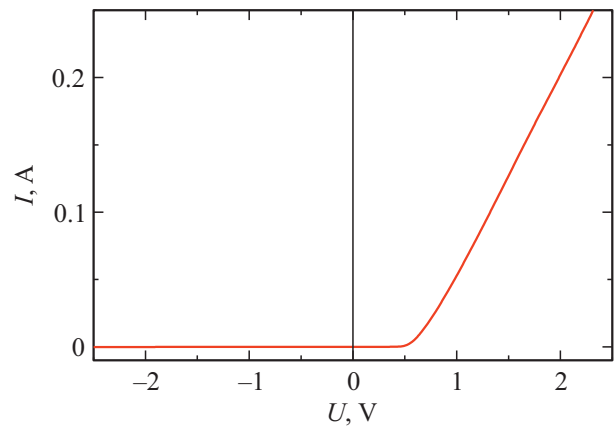


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика светодиода при комнатной температуре.

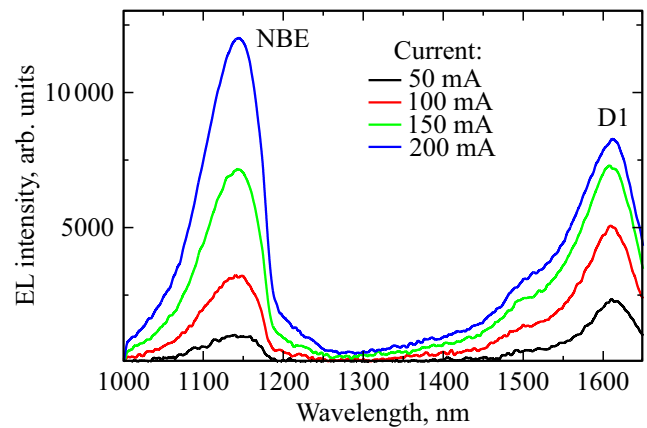


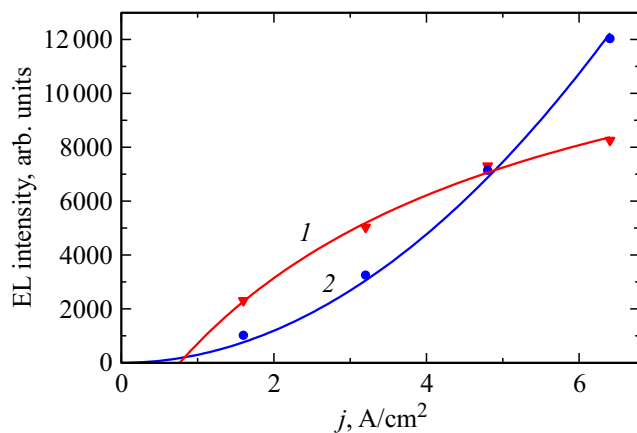
Рис. 2. Спектры ЭЛ светодиода при разных значениях прямого тока при комнатной температуре. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

приведенных на рис. 2, виден еще один максимум при  $\sim 1490\text{ нм}$ , который ранее также наблюдался при комнатной температуре в СД, изготовленных с помощью имплантации ионов кремния [8]. Но природа этого уровня неизвестна.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость интенсивности ЭЛ для пика дислокационной (треугольники) линии от плотности тока через диод при комнатной температуре. Наблюдается сублинейное увеличение интенсивности D1 линии. Обычно эффективность возбуждения люминесцентного центра (произведение сечения возбуждения люминесценции и времени жизни центра в возбужденном состоянии) определяется из экспериментальной зависимости интенсивности электролюминесценции (EL) от плотности тока возбуждения, используя хорошо известную формулу, полученную впервые для ЭЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кремнии в [20]:

$$EL/EL_{\text{max}} = (\sigma\tau j/q)/(\sigma\tau j/q + 1), \quad (1)$$

где  $EL_{\text{max}}$  — максимальная интенсивность ЭЛ,  $\sigma$  — сечение возбуждения ЭЛ,  $\tau$  — время жизни центра в



**Рис. 3.** Зависимости интенсивности ЭЛ для дислокационной (1) и краевой (2) линий от плотности тока через диод при комнатной температуре.

возбужденном состоянии,  $j$  — плотность тока через диод и  $q$  — заряд электрона. Однако экспериментальная кривая для дислокационной линии D1 плохо (большое значение невязки при использовании метода наименьших квадратов) аппроксимируется формулой (1), но хорошо описывается формулой:

$$EL/EL_{\max} = [\sigma\tau(j - j_{\text{th}})/q] / [\sigma\tau(j - j_{\text{th}})/q + 1], \quad (2)$$

где  $j_{\text{th}}$  — пороговое значение плотности тока, когда начинается интенсивная люминесценция. Аппроксимирующая кривая (линия 1 на рис. 3) характеризуется значениями эффективности возбуждения ЭЛ  $\sigma\tau$  (D1, 300 K) =  $3.3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$  и  $j_{\text{th}} = 0.76 \text{ А/см}^2$ . Ранее эффективность возбуждения ЭЛ D1 центра исследовалась только в СД, изготовленных с помощью имплантации ионов  $\text{Si}^+$ , но ее величина была в  $\sim 3$  раза ниже [8]. Наблюдаемое отличие обусловлено тем, что структура D1 центра зависит от технологии его формирования. Найденное значение  $\sigma\tau$  (D1) в исследуемом диоде в 2.6 ( $8.7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$ ) и 4.5 ( $1.5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$ ) раз меньше величин, характерных для ЭЛ центров, содержащих редкоземельные ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  соответственно, определенных при комнатной температуре [21,22]. Существование порогового тока для D1 центра, по видимому, обусловлено наличием центров безызлучательной рекомбинации или центров, излучающих вне исследованного диапазона длин волн.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость интенсивности ЭЛ для пика краевой линии (кружки) от плотности тока через диод при комнатной температуре. Суперлинейное увеличение интенсивности краевой линии хорошо описывается формулой (кривая 2):

$$EL = a \cdot j^2, \quad (3)$$

где  $a$  — константа. Квадратичная зависимость означает, что краевая люминесценция в исследованных СД при комнатной температуре определяется бимолекулярной рекомбинацией носителей заряда [23].

## 4. Заключение

Таким образом, впервые разработана технология СД с дислокационной ЭЛ на основе кремния, содержащего кислородные преципитаты. В  $p^+ - n - n^+$  СД, изготовленных с помощью имплантации ионов  $\text{O}^+$ , последующих отжига и газофазного осаждения, дислокационная ЭЛ наблюдается при комнатной температуре. В разработанной технологии используются два способа для геттерирования центров безызлучательной рекомбинации: формирование системы дефектов с участием окисных преципитатов и проведение отжига в хлорсодержащей атмосфере. Линия D1 доминирует в спектре ЭЛ до токов  $\sim 150 \text{ мА}$ , выше которых начинает доминировать краевая люминесценция, обусловленная бимолекулярной рекомбинацией носителей заряда. В таких диодах измерена эффективность возбуждения дислокационной ЭЛ для D1 центра при комнатной температуре, которая в  $\sim 3$  раза выше, чем в СД, изготовленных с помощью имплантации ионов  $\text{Si}^+$

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. Письма ЖЭТФ, **23**, 651 (1976).
- [2] Н.А. Соболев. ФТП, **44** (1), 3 (2010).
- [3] Luelue Xiang, Dongsheng Li, Lu Jin, Shuming Wang, Deren Yang. J. Appl. Phys., **113**, 033518 (2013).
- [4] V.V. Kveder, E.A. Steinman, S.A. Shevchenko, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **51**, 10520 (1995).
- [5] E.O. Sveinbjornsson, J. Weber. Appl. Phys. Lett., **69**, 2686 (1996).
- [6] V. Kveder, V. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Zeibt, W. Schreter. Appl. Phys. Lett., **84**, 2106 (2004).
- [7] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.В. Забродский, Н.В. Забродская, В.Л. Суханов, Е.И. Шек. ФТП, **41**, 635 (2007).
- [8] 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. ФТП, **50** (2), 241 (2016).
- [9] N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, K.F. Shtel'makh, A.K. Gutakovskii, V.I. Vdovin, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetel'baum, D. Li, D. Yang, L.I. Fedina. Mater. Today Proc., **5–6**, 14772 (2016).
- [10] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, A. Castaldini, A. Cavallini. J. Appl. Phys., **92**, 2437 (2002).
- [11] S. Pizzini, E. Leonti, S. Binetti, M. Acciarri, A. Le Donne, B. Pichaud. Sol. St. Phenomena, **95–96**, 273 (2004).
- [12] K. Bothe, R.J. Falster, J.D. Murphy. Appl. Phys. Lett., **101**, 032107 (2012).
- [13] В.И. Вдовин, Л.И. Федина, А.К. Гутаковский, А.Е. Калядин, Е.И. Шек, К.Ф. Штельмах, Н.А. Соболев. Кристаллография, **66** (4), 597 (2021).
- [14] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, К.Ф. Штельмах, Е.И. Шек. ФТП, **55** (10), 928 (2021).
- [15] M. Brehm, M. Grydlik. Nanotechnology, **28**, 392001 (2017).

- [16] V.A. Zinovyeva, A.F. Zinovieva, Zh.V. Smagina, A.V. Dvurechenskii, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, L.I. Fedina, O.M. Borodavchenko, V.D. Zhivulko, A.V. Mudryi. *J. Appl. Phys.*, **130**, 153101 (2021).
- [17] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. *Nucl. Instr. Meth. B*, **268**, 1818 (2010).
- [18] <http://www.srim.org>
- [19] С.М. Зи. Физика полупроводниковых приборов, пер. с англ. под ред. А.Ф. Трутко (М., Энергия, 1973).
- [20] S. Coffa, G. Franzó, F. Priolo. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2077 (1996).
- [21] N.A. Sobolev. *Physica B*, **308–310**, 333 (2001).
- [22] N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, R.N. Kyutt, Yu.A. Nikolaev. *Sol. St. Phenomena*, **69–70**, 371 (1999).
- [23] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, P.P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, R. Corkish. *J. Appl. Phys.*, **94**, 4930 (2003).

Редактор Г.А. Оганесян

## **Silicon Light-Emitting Diodes with Dislocation-Related Luminescence Fabricated with Participation of Oxygen Precipitates**

*N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, K.F. Shtel'makh, P.N. Aruev, V.V. Zabdovskiy, E.I. Shek*

Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Silicon light-emitting diodes with dislocation-related electroluminescence have been studied at room temperature. For the fabrication of the light-emitting diode structures, a well-known method for the formation of dislocation-related luminescence centers during anneals of silicon with a high oxygen concentration in a flow of argon was modified by introducing a preliminary  $O^+$ -ion implantation and carrying out a final anneal in a chlorine-containing atmosphere. In the electroluminescence spectra, the D1 dislocation-related luminescence line dominates at currents less than 150 mA and the near-band-edge luminescence line starts to dominate with increasing current. The electroluminescence excitation efficiency for the D1 center is  $3.3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$  at room temperature.