

# Кремниевые светодиоды с большой мощностью излучения краевой люминесценции

© А.М. Емельянов<sup>¶</sup>, Н.А. Соболев<sup>¶¶</sup>

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

(Получена 17 мая 2007 г. Принята к печати 28 мая 2007 г.)

При комнатной температуре исследована электролюминесценция в области межзонных переходов кремниевых светодиодов, полученных путем резки солнечного элемента площадью  $21 \text{ см}^2$  и имевшего внешнюю квантовую эффективность электролюминесценции  $\eta_{\text{ext}}$  до 0.85%. Несмотря на значительное уменьшение  $\eta_{\text{ext}}$  вследствие резки и оже-рекомбинации, при импульсных токах до 10 А и площадях структур из диапазона  $S = 0.1 - 0.9 \text{ см}^2$  достигнуты рекордные значения общей излучаемой диодом мощности до  $W = 8 \text{ мВт}$ , а также мощности, излучаемой с единицы площади, до  $P_0 = 65 \text{ мВт/см}^2$ . Для светодиодов различной площади измерена кинетика спада электролюминесценции. Определены диаграмма направленности излучения в Si-светодиоде с текстурированной поверхностью и распределение интенсивности по различным направлениям излучающей площади светодиода.

PACS: 78.60.Fi, 78.60.-b, 78.55.Ap.

## 1. Введение

Монокристаллический кремний (*c*-Si) относится к непрямозонным полупроводникам и поэтому ранее считался неэффективным источником люминесценции. Эти представления были убедительно опровергнуты только в последние годы, когда было показано [1–3], что внешняя квантовая эффективность ( $\eta_{\text{ext}}$ ) люминесценции в области межзонных переходов в *c*-Si при комнатной температуре может быть сопоставима с  $\eta_{\text{ext}}$  в светозлучающих структурах на основе прямозонных полупроводников. Например, при комнатной температуре были достигнуты  $\eta_{\text{ext}} \approx 1\%$  для электролюминесценции (ЭЛ) [1] и  $\eta_{\text{ext}} \approx 6\%$  для фотолюминесценции (ФЛ) *c*-Si [2]. Получение столь высоких для непрямозонных полупроводников величин  $\eta_{\text{ext}}$  обеспечивалось за счет использования высококачественных пластин *c*-Si с большими временами жизни неосновных носителей заряда, сохранения этих высоких значений в готовом приборе, пассивации поверхности кремния и специальной конструкции диода для минимизации рекомбинации на границах раздела. Кроме того, использовалось текстурирование поверхности для значительного (примерно на порядок) увеличения отношения внешнего квантового выхода к внутреннему.

В литературе был предложен способ формирования высокоэффективных ( $\eta_{\text{ext}} \approx 0.1\%$ ) Si-светодиодов путем ионной имплантации бора в *n*-Si и последующего отжига при  $1000^\circ\text{C}$  [3]. Введенные при этом дислокационные петли, как предположили авторы [3], образуют пространственный конфайнмент для неосновных носителей заряда, предотвращая их уход к центрам безызлучательной рекомбинации, и тем самым значительно увеличивают квантовую эффективность межзонной ЭЛ. Однако последовавшие затем исследования влияния темпера-

туры постимплантационного отжига на квантовую эффективность и спектр протяженных структурных дефектов [4–6] показали, что предложенная модель неверна. Таким образом, только описанная в [1] технология в настоящее время позволяет воспроизводимо изготавливать Si-светодиоды с высокой, сопоставимой с  $\eta_{\text{ext}}$  в светодиодах на основе прямозонных полупроводников внешней квантовой эффективностью ЭЛ.

Работы [1–3] инициировали и ряд исследований, направленных на изучение основных закономерностей и механизма межзонной ЭЛ [7–11]. Например, было показано [7], что наблюдаемое в экспериментах в условиях высокого уровня инжекции (когда концентрация неосновных носителей существенно выше концентрации легирующей примеси в излучающем объеме образца) отсутствие зависимости  $\eta_{\text{ext}}$  от тока через прямосмещенный кремниевый *p*–*n*-переход может быть объяснено, если: 1) скорость излучательной рекомбинации в этой области прямо пропорциональна концентрации инжектированных в базу диода неосновных носителей заряда (а не квадрату концентрации, как в теории излучательной рекомбинации Ван Русбрека и Шокли [12]), или 2) время жизни неосновных носителей заряда обратно пропорционально концентрации неосновных носителей заряда. В дальнейшем было показано [9], что вторая причина не может служить объяснением экспериментальных результатов, так как не согласуется с экспоненциальной кинетикой спада ЭЛ. В работе [9] основные закономерности межзонной ЭЛ при комнатной температуре в *c*-Si были объяснены в рамках модели, которая предполагает, что излучательная рекомбинация происходит в основном через свободные экситоны. Наиболее наглядно это видно из анализа длинноволновой части спектра ЭЛ [9]. Полученные на значительно менее эффективных, чем в [1,2], структурах результаты работ [4–11] тем не менее позволяют упростить интерпретацию результатов исследования высокоэффективных структур.

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

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

Межзонная ЭЛ в солнечных элементах и структурах, используемых для их изготовления, исследовалась при разработке метода определения эффективного времени жизни носителей заряда в *c*-Si и его зависимости от концентрации носителей заряда из измерений интенсивности межзонной ЭЛ (см., например, [13–15]). Однако, поскольку исследования, как правило, проводились при низких уровнях инжекции, высоких мощностей излучения не достигалось.

Анализ литературы показывает, что наиболее эффективный и мощный *c*-Si-светодиод был описан в [1]. Он имел большую излучающую площадь  $\sim 4 \text{ см}^2$  (по сути использовался высокоэффективный солнечный элемент, на который подавалось прямое напряжение). При максимальных исследованных в этой работе токах ( $\sim 0.2 \text{ А}$ ) он, по нашим оценкам, позволял получить до  $\sim 1.8 \text{ мВт}$  мощности ( $W$ ), излучаемой всей площадью поверхности диода, и соответственно до  $\sim 0.45 \text{ мВт/см}^2$  средней мощности, излучаемой с единицы площади ( $P_0$ ). В настоящей работе исследованы Si-светодиоды, при создании которых использовалась описанная в [1] технология, но исследования проводились вплоть до токов, при которых существенным становится уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда из-за эффекта ожереконбинации. Уменьшение площади структур путем резки солнечного элемента большой площади позволило значительно увеличить величину  $P_0$  и приблизить размеры излучающей площади к обычным размерам промышленных светодиодов других типов, излучение которых (в отличие от больших солнечных элементов) не сложно сфокусировать на облучаемом объекте относительно малого размера (фотоприемной площадке). В результате увеличения рабочего тока удалось добиться и значительного увеличения  $W$ .

## 2. Методика эксперимента

Для создания светодиодов использовался кремниевый солнечный элемент размерами  $3.5 \times 6 \text{ см}^2$ , изготовленный на монокристаллической пластине *p*-Si. Его конструкция и технология описаны в работе [1]. Они обеспечивали сочетание малой плотности центров безызлучательной рекомбинации и специальное текстурирование поверхности для значительного (примерно на порядок величины) увеличения отношения внешнего квантового выхода ЭЛ к внутреннему [1]. Помимо текстурирования и антиотражающего покрытия лицевая сторона Si-пластины содержала сформированные с шагом около 1 мм параллельно меньшей стороне солнечного элемента тонкие (шириной менее 0.1 мм) сильно легированные  $n^+$ -полосы. Сверху эти полосы были металлизированы и по краю пластины соединены между собой металлической шиной. Исследованные Si-светодиоды были изготовлены путем резки солнечного элемента. Основные исследования выполнены на двух структурах прямоугольной формы, с

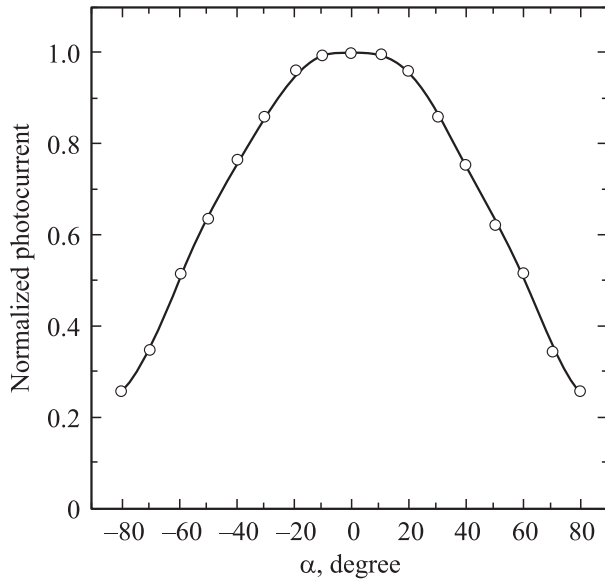
гранями, параллельными или перпендикулярными длинным сторонам металлизированных  $n^+$ -слоев. Структура площадью  $S_1 \approx 0.9 \times 0.95 = 0.85 \text{ см}^2$  содержала 9, в отличие от описанной в [1], не соединенных между собой металлической шиной металлизированных полос  $n^+$ -*p*-переходов, длиной 9 мм. Структура площадью  $S_2 \approx 0.4 \times 0.25 = 0.1 \text{ см}^2$  соответствовала по конструкции изображенной на рис. 1 работы [1] и содержала 2 металлизированные полосы  $n^+$ -*p*-переходов, соединенные металлической шиной. Площадь излучающей (не металлизированной) поверхности этого светодиода составляла  $s \approx 0.055 \text{ см}^2$ .

При измерениях спектров ЭЛ излучение с текстурированной поверхности фокусировалось линзовой системой на входную щель монохроматора и на его выходе регистрировалось InGaAs неохлаждаемым диодом (с разрешением 7 нм). Использовались селективный вольтметр и компьютерная обработка выходного сигнала. Спектры были скорректированы с учетом спектральной характеристики фотоприемника и всего оптического тракта. Кинетика ЭЛ измерялась с применением работающего при комнатной температуре Ge-фотоприемника, обеспечивающего постоянную времени реакции на прямоугольный световой импульс  $\sim 1 \text{ мкс}$ . Для возбуждения ЭЛ к диоду прикладывалось импульсное напряжение с частотой 32 Гц. Импульсы имели прямоугольную форму при длительности 0.5–5 мс и временах нарастания и спада  $< 1 \text{ мкс}$ . Максимальная величина импульсного прямого тока достигала 10 А.

При определении  $\eta_{\text{ext}}$  использовалась идея метода, предложенная Кведером [16]. Для измерения мощности излучения диода применялся Ge-фотодиод (Hamamatsu B5170-50), имеющий в исследованной области спектра чувствительность  $K$  и площадь фотоприемной площадки  $S_{\text{ph}}$ . Он помещался на расстоянии  $L = 25 \text{ см}$  ( $L \gg S_{\text{ph}}^{0.5}$ ) от излучающей поверхности светодиода в направлении, проходящем через излучающую поверхность и перпендикулярном плоскости образца. Измерялся фототок  $Y_{\text{ph}}$  Ge-фотодиода, и  $W$  определялась по формуле

$$W = 2\pi L^2 Y_{\text{ph}} / K S_{\text{ph}} M. \quad (1)$$

Коэффициент  $M = 1.7$  учитывает неизотропное распределение излучения в полусфере на расстоянии  $L$  от светодиода. Для его определения нами были проведены исследования зависимости  $Y_{\text{ph}}$  от величины угла ( $\alpha$ ) между нормалью к плоской поверхности образца площадью  $S_2$  и направлением на фотоприемную площадку Ge-фотодиодов. Результаты представлены на рис. 1. Величина  $\eta_{\text{ext}}$  вычислялась как отношение количества квантов ( $N_w$ ), излучаемых диодом в единицу времени ( $N_w = W/h\nu$ , где  $h\nu$  — энергия квантов в максимуме их распределения по энергиям) к количеству ( $N_{\text{inj}}$ ) инжектируемых в единицу времени в базу неосновных носителей заряда ( $N_{\text{inj}} = Y/q$ , где  $Y$  — величина прямого тока, а  $q$  — элементарный заряд). Все экспериментальные результаты получены при 300 К. При измерениях



**Рис. 1.** Зависимость нормированного фототока Ge-фотодиода от величины угла ( $\alpha$ ) между нормалью к плоской поверхности образца и направлением на фотоприемную площадку диода.

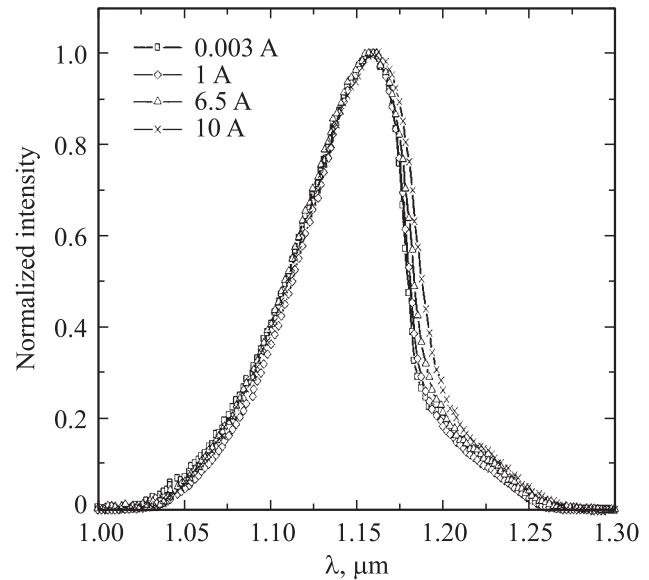
распределения интенсивности излучения по площади образцы помещались в поле зрения микроскопа. Диаметр поля зрения микроскопа на излучающей площадке составлял 0.5 мм. Германиевый фотодиод помещался перед окуляром микроскопа.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

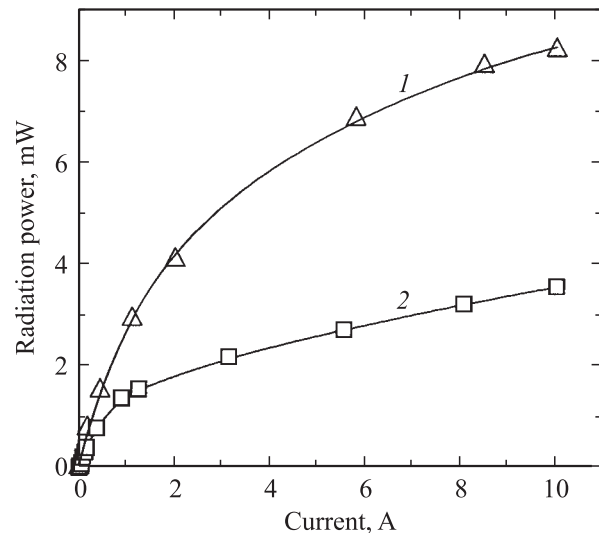
На рис. 2 приведены измеренные при различных прямых токах и нормированные на максимальную интенсивность спектры ЭЛ диода площадью  $S_2$ . Вплоть до  $I \approx 6.5$  А изменения в спектре при росте тока малы. Анализ длинноволновой части спектра ЭЛ, подобный описанному в [9,17,18] при  $I \leq 6.5$  А указывает на доминирующую роль излучательной рекомбинации через экситоны с участием ТО-фотонов. Искажение спектра при  $I = 10$  А возможно обусловлено разогревом образца протекающим током. Кроме того, при достаточно высоких концентрациях свободных носителей заряда возможно изменение механизма излучательной рекомбинации: доминирующей может стать излучательная рекомбинация электронно-дырочной плазмы.

Зависимость излучаемой мощности от тока для структур с площадями  $S_1$  и  $S_2$  представлены на рис. 3. После небольшого начального нелинейного участка, как и в [7,9], зависимости линейные. При дальнейшем увеличении тока они становятся сублинейными. При достаточно больших токах в структурах достигается высокая для непрямозонных полупроводников мощность излучения. Максимальная величина  $P_0 = W/s$  в структуре с площадью  $S_2$  составляла около 65 мВт/см<sup>2</sup>, а максималь-

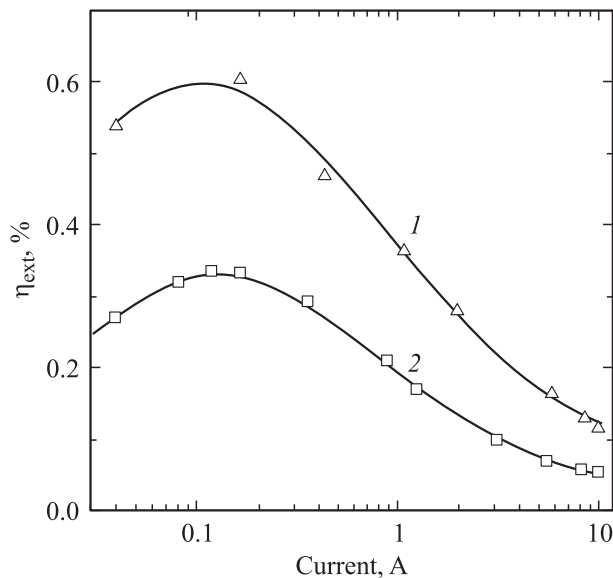
ная величина  $W$ , излучаемая структурой с площадью  $S_1$ , — 8 мВт. При токе 1 А величина  $P_0$  и  $W$  для этих светодиодов составляли соответственно  $\sim 26$  мВт/см<sup>2</sup> и  $\sim 2.8$  мВт, а при токе 0.2 А — 8.6 мВт/см<sup>2</sup> и 0.8 мВт. Таким образом при токе 0.2 А величина  $P_0$  при площади структуры 0.1 см<sup>2</sup> в 19 раз больше, чем для светодиода большой площади, исследованного в работе [1]. Такие величины  $W$  и  $P_0$  могут найти практическое применение. Зависимости внешней квантовой эффективности от тока для двух структур представлены на рис. 4. Отметим, что максимальная  $\eta_{\text{ext}}$  для исходного (до резки) солнечного элемента достигала  $\sim 0.85\%$ . На зависимостях можно выделить 3 участка: 1) начального роста  $\eta_{\text{ext}}$ , 2) участок,



**Рис. 2.** Измеренные при различных токах и нормированные на максимальную интенсивность спектры ЭЛ структуры площадью  $S_2 = 0.1$  см<sup>2</sup>.



**Рис. 3.** Зависимость мощности излучения от тока для структур с различной площадью: 1 —  $S_1 = 0.85$  см<sup>2</sup>, 2 —  $S_2 = 0.1$  см<sup>2</sup>.



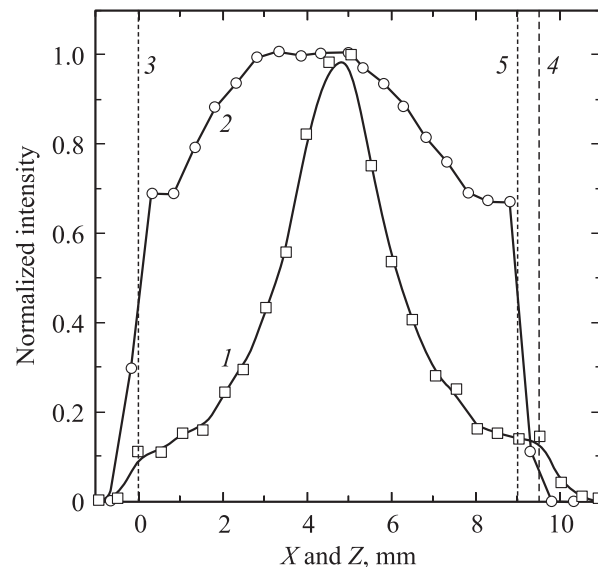
**Рис. 4.** Зависимость внешней квантовой эффективности ЭЛ от тока для структур с различной площадью: 1 —  $S_1 = 0.85 \text{ cm}^2$ , 2 —  $S_2 = 0.1 \text{ cm}^2$ .

где  $\eta_{\text{ext}}$  практически не зависит от тока, и 3) уменьшения  $\eta_{\text{ext}}$ . Как видно из рис. 2 и 4, уменьшение  $\eta_{\text{ext}}$  с ростом тока не связано с изменением механизма ЭЛ, так как не приводит к изменению формы спектра. В работах [10,17] было показано, что сублинейная зависимость интенсивности ЭЛ от тока и соответствующее уменьшение  $\eta_{\text{ext}}$  могут быть объяснены действием механизма оже-рекомбинации в добавление к механизму Шокли–Рида–Холла. Отметим, что, несмотря на включение механизма оже-рекомбинации, величины  $\eta_{\text{ext}}$  в исследованном интервале токов достаточно велики ( $\geq 0.05\%$ ), см. рис. 4.

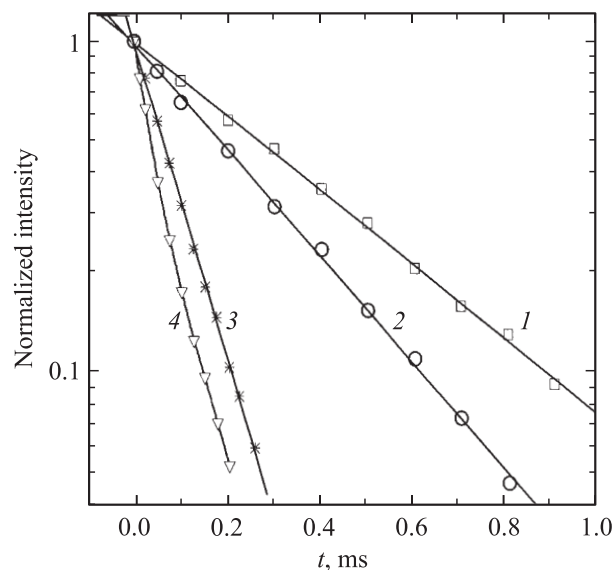
Поскольку в структуре с площадью  $S_1$  напряжение подавалось только на один, центральный  $n^+ - p$ -переход, распределение интенсивности излучения по направлению, перпендикулярному длинной стороне этого перехода, было значительно неоднородным. Для структуры  $S_1$  это распределение представлено на рис. 5 (кривая 1). На вид кривой 1 оказала влияние диффузия носителей заряда. Уменьшение интенсивности ЭЛ вдоль длинной стороны  $n^+ - p$ -переходов вблизи краев (см. кривую 2 на рис. 5) может быть связано с образованием дополнительных центров безызлучательной рекомбинации при резке пластины вблизи линий разреза. Отметим, что это уменьшение относительно невелико. Из представленных на рис. 5 результатов можно заключить, что основная часть излучения образца  $S_1$  сосредоточена в полосе шириной  $\sim 6 \text{ mm}$  и длиной  $9 \text{ mm}$ .

На рис. 6 приведена кинетика спада ЭЛ после выключения тока для двух структур  $S_1$  и  $S_2$ , а также для исходного солнечного элемента. Измерения зависимостей 1–3 проводились на участках, соответствующих практически максимальным величинам квантовой эффективности. Из рис. 6 видно, что при этих токах и

изменении интенсивности ЭЛ на порядок кинетика спада хорошо описывается экспонентой с постоянной времени  $\tau_d$ , величина которой зависит от топологии вырезанного образца. Величина  $\tau_d$  уменьшается по мере умень-



**Рис. 5.** Относительное распределение интенсивности излучения для структуры с размерами  $0.9 \times 0.95 \text{ cm}^2$  при пропускании тока  $0.4 \text{ A}$  через  $n^+ - p$ -переход, проходящий вблизи центра структуры. 1 — по направлению  $O - X$ , проходящему через центр структуры и перпендикулярному длинной (9 мм) стороне  $n^+ - p$ -перехода. 2 — по направлению  $O - Z$  вдоль длинной стороны  $n^+ - p$ -перехода, на который было подано напряжение. Вертикальными линиями отмечены геометрические границы структуры: 3 и 4 — перпендикулярно длинной стороне  $n^+ - p$ -перехода, 3 и 5 — по длине  $n^+ - p$ -перехода.



**Рис. 6.** Кинетика спада интенсивности ЭЛ после выключения тока для трех структур различной площади: 1 —  $S = 21 \text{ cm}^2$  ( $Y = 0.5 \text{ A}$ ,  $\tau_d = 0.39 \text{ ms}$ ); 2 —  $S_1 = 0.85 \text{ cm}^2$  ( $Y = 0.12 \text{ A}$ ,  $\tau_d = 0.27 \text{ ms}$ ); 3, 4 —  $S_2 = 0.1 \text{ cm}^2$  (3 —  $Y = 0.12 \text{ A}$ ,  $\tau_d = 0.09 \text{ ms}$ , 4 —  $Y = 1 \text{ A}$ ,  $\tau_d = 0.09 \text{ ms}$  при  $t = 0.1 - 0.2 \text{ ms}$ ).

шения размеров образца. Из результатов работ [7,9] следует, что при доминирующей роли безызлучательной рекомбинации свободных носителей заряда  $\tau_d$  определяется временем жизни неосновных носителей заряда. Уменьшением этой величины и объясняется уменьшение максимальной величины квантовой эффективности при уменьшении площади структуры в результате резки солнечного элемента. При существенно больших токах (когда величина квантовой эффективности уменьшается) кинетика спада начинала описываться экспонентой с постоянной времени  $\tau_d$  только после начального, неэкспоненциального и более быстрого спада (см. кривую 4 на рис. 6). Наличие начального быстрого спада ЭЛ и снижение величины  $\eta_{\text{ext}}$  мы объясняем включением механизма оже-рекомбинации в добавление к механизму Шокли–Рида–Холла [10,17].

#### 4. Заключение

В работе описаны результаты исследований ЭЛ в структурах Si-светодиодов различной площади, полученных при разрезании высокоэффективного солнечного элемента большой площади. При импульсном токе 10 А достигнуты рекордные значения  $W = 8$  мВт при  $\eta_{\text{ext}} \approx 0.11\%$  и  $P_0 = 65$  мВт/см<sup>2</sup> при  $\eta_{\text{ext}} \approx 0.05\%$ . Значение  $W$  более чем в  $\sim 4.4$  раза, а  $P_0$  — более чем в 140 раз превышают соответствующие максимальные величины, описанные в литературе ранее [1]. При этом значительно уменьшена излучающая площадь светодиодов. При различных токах проведены исследования  $W$ ,  $\eta_{\text{ext}}$ , спектров ЭЛ и кинетики спада ЭЛ в светодиодах различной площади. Получено распределение интенсивности излучения по площади для одного из Si-светодиодов. Измерена диаграмма направленности излучения светодиода с текстурированной поверхностью.

Авторы благодарят М.А. Грина за предоставление солнечного элемента большой площади и Е.Г. Гук за помощь при подготовке структур для измерений.

Работа частично поддержана РФФИ (гранты 04-02-16935 и 07-02-01462).

#### Список литературы

- [1] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, P.J. Reece, M. Gal. *Nature*, **412**, 805 (2001).
- [2] Th. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish, M.A. Green. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2996 (2003).
- [3] Wai Lek Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam. S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. *Nature*, **410**, 192 (2001).
- [4] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, В.И. Вдовин. *ФТТ*, **46**, 39 (2004).
- [5] N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, E.I. Shek, V.I. Vdovin. *Sol. St. Phenomena*, **95–96**, 283 (2004).
- [6] N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, E.I. Shek, V.I. Vdovin. *Physica B*, **340–342**, 1031 (2003).
- [7] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. *ФТТ*, **46**, 44 (2004).
- [8] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Т.М. Мельникова, S. Pizzini. *ФТП*, **37**, 756 (2003).
- [9] А.М. Емельянов. *Письма ЖТФ*, **30** (22), 75 (2004).
- [10] А.М. Емельянов, В.В. Забродский, Н.В. Забродская, Н.А. Соболев, В.Л. Суханов. *ФТП*, **40**, 882 (2006).
- [11] А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев, Т.М. Мельникова. *ФТП*, **38**, 634 (2004).
- [12] W. Van Roosbroeck, W. Shockley. *Phys. Rev.*, **94**, 1558 (1954).
- [13] R.A. Bardos, T. Trupke, M.C. Schubert, T. Roth. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 053 504 (2006).
- [14] M.D. Abbott, J.E. Cotter, F.W. Chen, T. Trupke, R.A. Bardos, K.C. Fisher. *J. Appl. Phys.*, **100**, 114 514 (2006).
- [15] M.D. Abbott, J.E. Cotter, T. Trupke, R.A. Bardos. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 114 105 (2006).
- [16] В.В. Кведер — частное сообщение.
- [17] A.M. Emel'yanov, N.A. Sobolev, T.M. Mel'nikova, N.A. Abrosimov. *Sol. St. Phenomena*, **108–109**, 761 (2005).
- [18] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Т.М. Мельникова, Н.А. Абросимов. *ФТП*, **39**, 1170 (2005).

*Редактор Л.В. Беляков*

#### Silicon light-emitting diodes with strong near-band-edge luminescence

*A.M. Emel'yanov, N.A. Sobolev*

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

**Abstract** Electroluminescence (EL) in the region of interband transitions was studied in silicon light-emitting diodes, prepared by cutting a solar cell with an external quantum EL efficiency,  $\eta_{\text{ext}}$ , up to 0.85% and the area of 21 cm<sup>2</sup>, at room temperature. In spite of a significant  $\eta_{\text{ext}}$  decrease due to cutting and Auger recombination, the record values of a total power radiated by a diode equal to 8 mW and a specific power radiated per the unit area equal to 65 mW/cm<sup>2</sup> have been achieved at pulsed currents up to 10 A and structure areas varied in the range of 0.1–0.9 cm<sup>2</sup>. The kinetics of EL decay was measured in the light-emitting diodes with various areas. A radiation pattern of a silicon light-emitting diode with a textured surface and an intensity distribution for various directions of a diode radiating area were measured.