Эффективность электролюминесценции кремниевых диодов

© М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Б.П. Захарченя, И.Н. Яссиевич

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

Исследована собственная электролюминесценция (ЭЛ) кремниевого светодиода при прямом смещении на p-n-переходе. Значительное возрастание интегральной интенсивности ЭЛ при изменении температуры от температуры жидкого азота до комнатной и одновременном увеличении времени спада ЭЛ при выключении тока через диод указывает на термическое подавление канала нерадиационной рекомбинации, связанного с глубокими ловушками. Построенная нами простая модель излучательных процессов в p-n-переходе позволяет объяснить всю совокупность полученных экспериментальных результатов. Показано, что при оптимальных уровнях легирования p- и n-областей диода внутренний квантовый выход ЭЛ может достигать нескольких процентов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Нидерландской организации научных исследований (NWO), Министерства науки и технологии Российской Федерации и программы "Новые материалы и структуры" Отделения физических наук РАН.

В последнее время возрос интерес к электролюминесценции (ЭЛ) кремния при комнатной температуре. Кремний представляет собой оптоэлектронный материал, совместимый с обычной технологией интегральных схем, в том числе с технологией сверхвысокой степени интегрирования (ULSI). Кремниевая оптоэлектроника развивается в трех направлениях: 1) применение квантовых структур на основе кремния [1–3]; 2) введение примесей редкоземельных элементов [4,5]; 3) использование новых подходов в исследовании собственно краевой люминесценции [6,7]. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последнее время в двух первых областях, проблема создания эффективных оптоэлектронных элементов на основе кремния еще не решена. Отчасти поэтому исследователи вернулись к изучению собственной люминесценции кремния: предпринимаются попытки увеличить внешний квантовый выход излучения из светодиодной структуры [6] или оптимизировать сам *p*-*n*-переход для получения максимальной интенсивности собственного излучения кремния [7]. В работе [7] утверждается, что дислокационные петли, образующиеся при имплантации бора, способствуют увеличению внутреннего квантового выхода ЭЛ при комнатной температуре. К сожалению, из представленных экспериментальных данных это далеко не очевилно.

В настоящей работе впервые наблюдалась и исследовалась краевая ЭЛ сплавного кремниевого диода, включенного в прямом направлении. Наши экспериментальные результаты близки к данным работы [7], в которой p-n-структура была приготовлена имплантацией бора в подложку n-типа. Мы развили простую модель рекомбинационных процессов в p-n-переходе, смещенном в прямом направлении, что позволило объяснить всю совокупность полученных нами экспериментальных результатов, включая возрастание интенсивности ЭЛ с ростом температуры в интервале от температуры жидкого азота до комнатной, наблюдавшееся и нами, и авторами [7]. Определены также оптимальные параметры *p*-*n*-перехода, необходимые для достижения максимального внутреннего квантового выхода краевой ЭЛ и наиболее высокой частоты модуляции.

1. Экспериментальные результаты

Мы использовали стандартный сплавной кремниевый диод, часть металлического корпуса которого была удалена для вывода излучения. Концентрация доноров в подложке *n*-типа составляла $\sim 1 \cdot 10^{15} \, {\rm cm}^{-3}$. Концентрация акцепторов в *p*-слое была 5 · 10¹⁹ cm⁻³. Эти параметры соответствуют обычному резкому *p*-*n*-переходу. В области температур 77-300 К все доноры и акцепторы ионизованы, так что концентрации электронов и дырок равны соответственно концентрациям доноров и акцепторов. Вольт-амперные характеристики нашего светодиода при азотной и комнатной температурах имели обычный вид (рис. 1). Собственная ЭЛ кремния наблюдалась при приложении к светодиоду импульсов тока до 100 mA в диапазоне температур от азотной до комнатной. Излучение собиралось с боковой поверхности светодиода и регистрировалось реше-



Рис. 1. Вольт-амперные характеристики исследованного диода при T = 300 (1) и 77 K (2).



Рис. 2. Спектры ЭЛ кремниевой диодной структуры при T = 300 (1) и 77 K (2) и постоянном токе через диод 20 mA.



Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности краевой ЭЛ от температуры. Точки — эксперимент. Ток через структуру 20 mA.



Рис. 4. Зависимость интенсивности краевой ЭЛ диодной структуры от тока через p-n-переход. T = 100 (1) и 300 K (2).

точным спектрометром и охлаждаемым германиевым фотоприемником. Время спада ЭЛ после выключения тока через диод измерялось цифровым осциллографом. Временное разрешение схемы регистрации при этом ограничивалось откликом германиевого фотодетектора и составляло $5\,\mu$ s.

На рис. 2 показаны спектры ЭЛ нашей светодиодной структуры при температурах 77 и 300 К, полученные при прямом смещении на *p*-*n*-переходе. Практически все собственное излучение ЭЛ кремния при температуре жидкого азота обусловлено аннигиляцией свободных экситонов, причем линия 1.13 µm соответствует рекомбинационному переходу со сбросом одного поперечного оптического фонона, тогда как линия 1.18 µm — переходу со сбросом двух фононов. При комнатной температуре мы наблюдали слабое смещение максимума линии ЭЛ относительно его положения при азотной температуре. Это смещение меньше, чем температурное сужение запрещенной зоны кремния, и объясняется тем, что при комнатной температуре спектр краевой люминесценции состоит из почти одинаковых вкладов, обусловленных рекомбинацией свободных носителей заряда и экситонов. Никаких других линий люминесценции в интервале от 1.0 до 1.7 µm не наблюдалось.

На рис. 3 показана зависимость интегральной интенсивности собственной ЭЛ кремния от температуры, полученная в режиме постоянного тока через p-n-переход. Как видно из рис. 3, эта зависимость имеет линейный участок и максимум вблизи комнатной температуры, что согласуется с данными [7]. Зависимость интегральной интенсивности собственной ЭЛ от тока при азотной и комнатной температурах была практически линейной (рис. 4). Время спада интенсивности ЭЛ после выключения импульса тока при температуре 80 К было меньше 5 μ s (временное разрешение схемы регистрации), а при комнатной температуре 20 μ s. Внешняя квантовая эффективность нашей структуры достигала величины порядка 10⁻⁴.

Интересно отметить, что наши экспериментальные данные практически совпадают с результатами работы [7]. Эти результаты были получены на p-n-переходе, приготовленном имплантированием бора в подложку n-типа, легированную фосфором.

2. Обсуждение результатов

Для объяснения полученных экспериментальных результатов мы использовали обычную модель резкого p-n-перехода при прямом смещении. Если толщина обедненного слоя меньше, чем диффузионная длина носителей заряда, то рекомбинации в обедненном слое не происходит. Скорость излучательной рекомбинации в *n*-слое структуры описывается выражением

$$R_n = r_r n_n \Delta p = r_r n_n p_n \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x-l_n}{L_p}}, \qquad (1)$$

где r_r — коэффициент излучательной рекомбинации, n_n — концентрация основных носителей заряда (электронов в *n*-области), Δp — концентрация дырок, инжектированных в *n*-область, p_n — концентрация неосновных носителей (дырок) в *n*-области p—*n*-перехода в термодинамическом равновесии, V — напряжение на p—*n*-переходе, L_p — диффузионная длина дырок в *n*-области, l_n — толщина обедненного слоя в *n*-области, x — расстояние от границы p—*n*-перехода.



Рис. 5. Зависимость времени жизни неосновных носителей от концентрации основных носителей [9]: $1 - \tau_n$, $2 - \tau_p$. T = 300 K.

Наши измерения были выполнены при постоянном токе через p-n-переход, поэтому в (1) удобно подставить величину тока, выраженную через вольт-амперную характеристику p-n-перехода,

$$j = j_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \equiv q \left(\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right) \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right), \quad (2)$$

где L_n — диффузионная длина электронов в *p*-области, D_n и D_p — коэффициенты диффузии электронов и дырок соответственно, n_p — равновесная концентрация неосновных носителей (электронов) в *p*-области.

Интегрируя (1) по x, получаем плотность потока фотонов из n-области в направлении, перпендикулярном плоскости p-n-перехода,

$$I_n = r_r n_n p_n L_p \frac{j}{q} \left(\frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right)^{-1}.$$
 (3)

Точно так же можно вычислить плотность потока фотонов из *p*-области

$$I_p = r_r n_p p_p L_n \frac{j}{q} \left(\frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right)^{-1}.$$
 (4)

Принимая во внимание, что $n_n p_n = p_p n_p$, отношение интенсивностей ЭЛ от двух сторон перехода получаем в виде

$$\frac{I_n}{I_p} = \frac{L_p}{L_n} = \sqrt{\frac{D_p \tau_p}{D_n \tau_n}},\tag{5}$$

т.е. отношение интенсивностей ЭЛ *п*- и *p*-областей определяется только отношением диффузионных длин неосновных носителей, инжектированных в эти области.

На рис. 5 представлены усредненные данные для времени жизни электронов и дырок соответственно в p- и n-областях, заимствованные из работы [8]. Для нашей структуры время жизни дырок в n-области составляет $2 \cdot 10^{-5}$ s (для концентрации доноров 10^{15} cm⁻³),

тогда как для электронов в *p*-области (для концентрации акцепторов $5 \cdot 10^{19}$ cm⁻³) соответствующее время равно 10^{-8} s. Для того чтобы оценить коэффициенты диффузии, мы воспользовались данными о подвижностях из работы [9]. Для уровней легирования, реализующихся для нашего *p*-*n*-перехода, коэффициент диффузии дырок примерно в 4 раза превосходит коэффициент диффузии электронов. Поэтому диффузионная длина дырок L_p в несколько десятков раз больше диффузионной длины электронов L_n . Соответственно в исследованной структуре главный вклад в краевую ЭЛ вносит *n*-область. Учитывая сделанные оценки и отношение концентраций основных носителей ($p_n/n_p \sim 10^4$), получаем из (3)

$$I_n \approx r_r n_n p_n L_p \frac{j}{q} \left(\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right)^{-1}$$
$$= r_r n_n p_n L_p^2 \frac{j}{q D_p p_n} = r_r n_n \tau_p \frac{j}{q}.$$
 (6)

Как видно из (6), интенсивность ЭЛ линейна по плотности тока (в согласии с данными рис. 4). Температурная зависимость интегральной интенсивности ЭЛ, согласно (6), определяется температурным поведением времени жизни дырок в *n*-области и температурной зависимостью коэффициента излучательной рекомбинации r_r .

В работе [10] было показано, что для непрямых радиационных переходов экситонов и свободных носителей коэффициент излучательной рекомбинации убывает с ростом температуры по закону

$$r_r \propto \sqrt{\frac{E_x}{kT}} \left[1 + 2 \frac{E_x}{kT} \exp\left(\frac{E_x}{kT}\right) \right] \operatorname{cth}\left(\frac{\Theta}{2T}\right),$$
 (7)

где E_x — энергия связи экситона, Θ — температура Дебая поперечного оптического фонона. Вследствие высокого значения температуры Дебая последний множитель в (7) практически не зависит от температуры и равен единице. В (7) первый член в квадратных скобках описывает зона-зонную рекомбинацию свободных носителей (при учете кулоновского вазимодействия между ними), тогда как второй член соответствует рекомбинации свободных экситонов. Таким образом, температурная зависимость коэффициента излучательной рекомбинации определяется в основном уменьшением концентрации свободных экситонов. Именно это температурное уменьшение коэффициента излучательной рекомбинации является причиной наблюдаемого обычно уменьшения интенсивности фотолюминесценции с увеличением температуры.

Однако наши экспериментальные данные указывают на возрастание интенсивности и увеличение времени спада ЭЛ после выключения импульса тока с повышением температуры. Для объяснения этого следует предположить, что время жизни дырок τ_p с повышением температуры растет быстрее, чем уменьшается коэффициент излучательной рекомбинации r_r .

Мы полагаем, что в *n*-области исследованного диода существует определенная концентрация ловушек, являющихся центрами рекомбинации (эта концентрация должна быть меньше концентрации основных носителей электронов). С другой стороны, данные по фотолюминесценции образцов *n*-типа с тем же уровнем легирования показывают, что интенсивность люминесценции в них уменьшается с температурой, т.е. они не содержат таких рекомбинационных центров, как п-область диода. Мы предполагаем, что существование ловушек в п-области диода связано с проникновением в эту область дефектов, возникающих при сильном легировании р-области. Заметим, что при этом глубина проникновения дефектов в р-область должна быть достаточно большой, во всяком случае порядка диффузионной длины неосновных носителей: $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2} \approx (3 \cdot 10^{-5})^{1/2}$ $\approx 60 \,\mu m.$

Можно ожидать, что время жизни дырок τ_p определяется безызлучательным процессом захвата дырок на глубокие притягивающие центры. В этом случае процесс захвата может быть разбит на два этапа. На первом этапе дырки захватываются в верхние кулоновские состояния, а затем быстро скатываются вниз по плотно расположенному в пространстве энергий спектру этих состояний (каскадный механизм захвата). Однако, как правило, густой спектр верхних возбужденных состояний простирается лишь на глубину порядка боровской энргии связи для мелких центров, т.е. порядка 45-50 meV в кремнии. Этот спектр отделен от основного состояния большим энергетическим зазором, поэтому второй этап захвата (переход в основное состояние) требует большой передачи энергии и может происходить безызлучательным образом только как многофононный процесс со значительно меньшей вероятностью. Поэтому в последнем возбужденном состоянии захватываемый носитель может проводить достаточно длительное время, и это состояние можно рассматривать как метастабильное, а полный рекомбинационный процесс описывать моделью двухуровневого центра. Рекомбинационный процесс через метастабильный уровень с характерной энергией Е_t рассмотрен в [8].

С повышением температуры носители, задержавшиеся в метастабильном состоянии, выбрасываются обратно в зону быстрее, чем они переходят в основное состояние. В этом случае эффективное время жизни неосновных носителей заряда начинает расти экспоненциально с температурой

$$au_T \propto \exp(-E_t/kT).$$
 (8)

Рост времени жизни происходит до тех пор, пока термическая активация не становится достаточно интенсивной для того, чтобы многофононный процесс перехода носителей из первого возбужденного в основное состояние рекомбинационного центра стал быстрее, чем обратный выброс в зону. В этой области температур рост времени жизни сначала замедляется, а потом сменяется падением τ_p .

Таким образом, мы объясняем наблюдаемый рост интенсивности ЭЛ с температурой возрастанием эффективного времени жизни инжектируемых дырок. Из нашего рассмотрения следует, что такой рост интенсивности указывает на наличие в образце глубоких центров безызлучательной рекомбинации, т.е. на недостаточно высокое качество эмиттерной части диода.

Оптимальные параметры светодиода для краевой ЭЛ кремния

До сих пор краевая ЭЛ в кремнии исследовалась в светодиодных структурах стандартного типа, т.е. со слабо легированной п-областью и сильно легированной областью р-типа. Такая технология хороша для диодов, используемых в качестве выпрямителей тока, так как в этом случае необходимо получить высокое напряжение пробоя. В случае создания светодиодной структуры "хорошая" обратная ветвь вольт-амперной характеристики не является необходимой, поэтому можно варьировать уровни легирования n- и p-областей, добиваясь максимальной интенсивности краевой ЭЛ светоизлучающей структуры. Мы провели расчет оптимальной диодной структуры с точки зрения получения максимального квантового выхода собственной ЭЛ. Соотношение для внутреннего квантового выхода может быть записано в виле

$$\eta = \frac{h\nu(I_n + I_p)}{jV} \equiv \frac{h\nu(j/q)r_rA_I}{jV},\tag{9}$$

где числитель описывает мощность краевой ЭЛ, а знаменатель — электрическую мощность, потребляемую диодом. Полагая, что $V \cong E_g/q$, и учитывая, что $hv \cong E_g$, можем записать выражение для внутреннего квантового выхода в виде

$$\eta = r_r A_I \equiv r_r n_n p_p (L_n + L_p) \left(\frac{D_p p_p}{L_p} + \frac{D_n n_n}{L_n} \right)^{-1}.$$
 (10)

Физический смысл этой формулы очень простой: если, например, главный вклад в ЭЛ вносит *p*-область p-n-перехода, то внутренний квантовый выход есть просто отношение полного времени жизни неосновных носителй (электронов) к излучательному времени жизни

$$\eta = r_r p_p \tau_n \equiv \frac{\tau_n}{\tau_r}.$$
 (11)

Результаты расчета внутреннего квантового выхода для различных уровней легирования p-n-перехода согласно (10) показаны на рис. 6. Для коэффициента излучательной рекомбинации мы использовали значение $r_r = 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, заимствованное из [10]. Интересно отметить, что уменьшение подвижности, предлагаемое в [7] для достижения большей внутренней квантовой эффективности, может привести, как это следует из (11), только к уменьшению интенсивности ЭЛ.



Puc. 6. Зависимость внутреннего квантового выхода (IQE) от концентрации электронов в *n*-области *p*-*n*-перехода (*n_n*) при различных концентрациях дырок в *p*-области. $p_p = 10^{16}$ (*I*), 10^{17} (*2*), 10^{18} (*3*), 10^{19} cm⁻³ (*4*).

По нашим оценкам с использованием данных, приводимых в литературе, светодиодные структуры, в которых в настоящее время исследуется собственная ЭЛ кремния, далеки от оптимальных. В работе [6] изучался диод с концентрациями $n_n = 10^{19}$ cm⁻³ и $p_p = 1.4 \cdot 10^{16}$ см⁻³, для которого был получен внутренний квантовый выход около 1%, согласующийся с нашими расчетами. Однако для структуры, исследованной в [7], с уровнями легирования 10^{19} и 10^{15} cm⁻³ соответственно для pи *п*-областей можно ожидать квантовый выход только порядка 0.01%. Согласно оценке, квантовый выход ЭЛ нашего диода имеет как раз такой порядок величины.

Следует заметить, что время спада краевой люминесценции при комнатной температуре в нашей работе и в [7] практически совпадает. Оно равно $20\,\mu$ s, что согласуется с данными рис. 5. Вместе с тем внутренний квантовый выход, измеренный в работе [7], достигает примерно 0.5%, что находится в явном противоречии с нашими результатами. Мы полагаем, что причиной такого расхождения может быть неточное измерение квантового выхода в [7].

Как видно из рис. 6, максимальный квантовый выход рекомбинационного излучения достигается при легировании *п*-области до уровня 10¹⁹ см⁻³, а *р*-области до уровня 10¹⁸ ст⁻³. В этом случае главный вклад в люминесценцию вносит р-область, а сравнительно высокий квантовый выход обеспечивается большой диффузионной длиной электронов. При более высоком уровне легирования п-области квантовый выход падает вследствие усиления Оже-рекомбинации неосновных носителей, а при меньших уровнях легирования уменьшается вероятность излучательной рекомбинации, пропорциональная приизведению $n_n p_p$. Поскольку высокие уровни легирования обычно сопровождаются введением больших концентраций дефектов, возможно, что концентрация носителей в *p*-области порядка 10¹⁷ сm⁻³ будет более выгодной. Как следует из рис. 6, оптимально сконструированный светодиод с концентрацией в *n*-области 10^{17} cm⁻³ и в *p*-области 10^{17} cm⁻³ может иметь внутренний квантовый выход до 3% при частоте модуляции 50 kHz.

Список литературы

- [1] Z.H. Lu, D.J. Lockwood, J.M. Baribeau. Nature **378**, 258 (1995).
- [2] K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, P.M. Fauchet. Nature 384, 338 (1996).
- [3] G. Franzò, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. DiStefano, P.G. Fallica, F. Priolo. Appl. Phys. A 74, 1, 1 (2002).
- [4] G. Franzò, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. Appl. Phys. Lett. 64, 17, 2235 (1994).
- [5] B. Zheng, J. Michel, F.Y.G. Ren, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, J.M. Poate. Appl. Phys. Lett. 64, 21, 2842 (1994).
- [6] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, P.J. Reece, M. Gal. Nature 412, 805 (2001).
- [7] W.L. Ng, M.A. Lourenço, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. Nature 410, 192 (2001).
- [8] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. ПИЯФ РАН, СПб (1997).
- [9] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A. Alberigi Quaranta. Solid State Electron. 20, 2, 77 (1977).
- [10] H. Schlangenotto, H. Maeder, W. Gerlach. Phys. Stat. Sol. (a) 21, 2, 357 (1974).