

Кремниевые светодиоды, излучающие в области зона-зонных переходов: влияние температуры и величины тока

© А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Е.И. Шек

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

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

Исследованы параметры кремниевых светодиодов, полученных ионной имплантацией бора в *n*-Si и последующим отжигом при температурах 700–1200°С. Максимальная внутренняя квантовая эффективность электролюминесценции (ЭЛ) в области зона-зонных переходов при комнатной температуре оценена на уровне 0.4% и достигнута при температуре отжига 1100°С. Эта величина изменялась не более чем в 2 раза в области рабочих температур 80–500 К. При различных токах исследованы кинетики нарастания и спада ЭЛ. Интенсивность ЭЛ после начального нелинейного участка изменялась линейно с ростом тока. Показано, что для объяснения этого результата, по-видимому, потребуется пересмотр некоторых современных физических представлений, описывающих рекомбинацию носителей заряда в кремниевых диодах.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант N 2001-0194), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16374) и отделением физических наук РАН в рамках научной программы „Новые материалы и структуры“.

В последнее десятилетие было выполнено много исследований люминесценции, обусловленной примесями и дефектами в монокристаллическом кремнии (*c*-Si), направленных на создание новых источников излучения для оптоэлектроники. Вместе с тем, электролюминесценция (ЭЛ) *c*-Si в области зона-зонных переходов изучена недостаточно. Такие исследования важны по крайней мере как изучение базы определенного стандарта для всех других типов светоизлучающих структур на основе *c*-Si. Из-за непрямых межзонных переходов и малого объема проведенных исследований *c*-Si многими исследователями считался бесперспективным для создания достаточно эффективных светодиодов с зона-зонным спектром излучения. Эти представления были убедительно опровергнуты только в последние годы, когда появились сообщения [1,2] о достижении квантовой эффективности зона-зонного излучения в *c*-Si, при комнатной температуре почти не уступающей квантовой эффективности светодиодов на основе прямозонных полупроводников. Причем в работе [2] высокая квантовая эффективность получена при относительно простой технологии, хорошо совместимой с технологией интегральных схем. *p-n* структуры в [2] были сформированы ионной имплантацией бора в монокристалл *n*-Si и последующим отжигом при 1000°С. Исследованные в настоящей работе структуры также были изготовлены методом ионной имплантации с последующим отжигом. Основными целями работы являлись: определение оптимальной для получения максимальной эффективности ЭЛ температуры послеимплантационного отжига, изучение изменений параметров ЭЛ в более широком, чем в [2], интервале рабочих температур, исследования зависимостей интенсивности ЭЛ и квантовой эффективности от величины тока, изучение кинетики ЭЛ при различных токах и сопоставление полученных результатов с результатами измерения эффективных времен жизни неосновных носителей заряда.

1. Методика эксперимента

p-n структуры были сформированы имплантацией ионов бора с энергией $E = 40 \text{ keV}$ и дозой $D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ в пластины *n*-Si КЭФ-0.5 толщиной 0.37 mm, ориентированные в плоскости (100). Для создания омического контакта ионы фосфора ($E = 75 \text{ keV}$, $D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) имплантировались в обратную сторону пластин. Послеимплантационные отжиги проводились в аргоне при температуре T_i в течение 20 min с охлаждением в Ar вместе с печью до 600°С и последующей выгрузкой на воздух. T_i варьировалась в пределах от 700 до 1200°С с шагом 100°С. Все отжиги и имплантации проводились при наличии на поверхности Si пленки термического SiO₂ толщиной 87 nm. Максимальная квантовая эффективность ЭЛ в области зона-зонных переходов при 300 К была получена при $T_i = 1100^\circ\text{C}$. Поэтому приведенные далее графики относятся к диодам, изготовленным при $T_i = 1100^\circ\text{C}$. Формирование диодов проводилось по обычной технологии меза-структур после напыления Al-электродов на лицевой стороне пластины и Ni-контактов на обратной. Рабочие площади *p-n* переходов составляли 1.5 mm². Для возбуждения ЭЛ к диодам прикладывалось импульсное напряжение с частотой 32 Hz при длительности импульсов 0.1–2 ms. Спектры ЭЛ регистрировались с использованием монохроматора, InGaAs-фотоприемника и селективного нановольтметра. При измерениях квантовой эффективности излучение на входное окно Ge-фотодиода собиралось линзовой системой с обратной стороны пластины через никелевое покрытие, пропускающее 1/6 часть излучения. Внешняя квантовая эффективность (η_{ext}) определялась на основании измерений фототока Ge-фотодиода, его ампер-ваттной чувствительности, величины телесного угла, из которого проводился сбор излучения, потерь в линзовой системе, кремнии (в связи с выводом излучения с обратной стороны пластины) и в Ni-покрытии.

Предполагался изотропный характер распределения излучения диода в полусфере. Кроме того, предполагалось, что все излучение, сфокусированное на входное окно фотодиода ФД-10 АГ, которое было выполнено в виде вмонтированной в корпус мини-линзы, собиралось на фотоприемную площадку. При вычислении внутренней квантовой эффективности (η_{int}) использовалось соотношение $\eta_{\text{ext}}/\eta_{\text{int}} = 0.013$ [3], полученное теоретически для плоской планарной конструкции светодиода и показателя преломления полупроводника, равного 3.6. Эффективное время жизни неосновных носителей заряда (τ_p) определялось по предложенной в [4] методике из измерений амплитуды импульса прямого тока, а также амплитуды и длительности части импульса обратного тока, соответствующей фазе высокой обратной проводимости. Кинетика ЭЛ исследовалась с использованием работающего при комнатной температуре германиевого фотодиода. Постоянная времени реакции светорегистрирующего устройства на воздействие прямоугольного светового импульса в этом режиме составляла $1 \mu\text{s}$.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Прямая ветвь вольт-амперной характеристики диода при 300 К представлена на рис. 1. На рис. 2 приведены измеренные при 250 мА и различных температурах спектры ЭЛ исследованного диода в области зона-зонных переходов. Обычно считается (см., например, [5]), что при температурах, близких к 80 К, ЭЛ в этой области спектра обусловлена в основном излучательной рекомбинацией через экситоны, а вблизи 300 К и выше — рекомбинацией свободных носителей заряда. Смещение с ростом температуры спектра ЭЛ в длинноволновую область (рис. 3) связано в основном

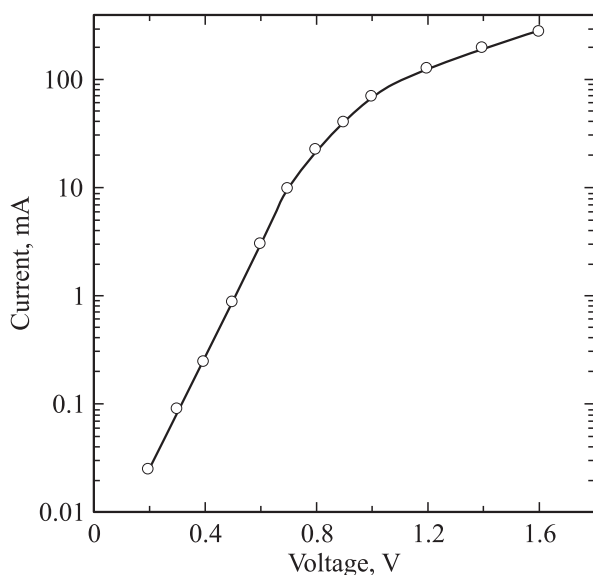


Рис. 1. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики при 300 К.

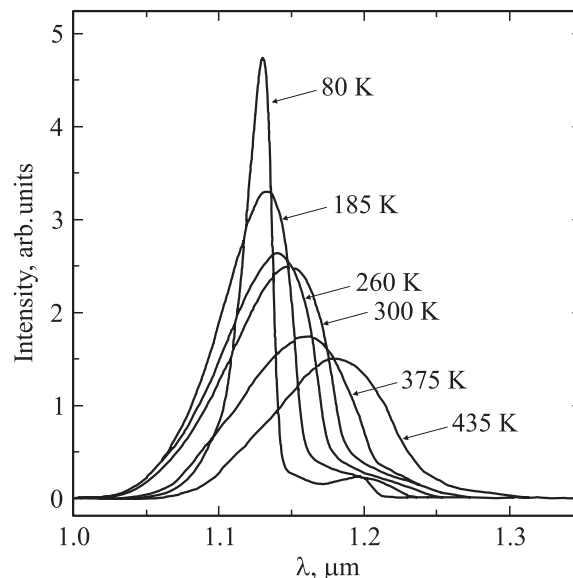


Рис. 2. Измеренные при токе 250 мА и различных температурах спектры ЭЛ исследованного диода. Разрешение 3 нм.

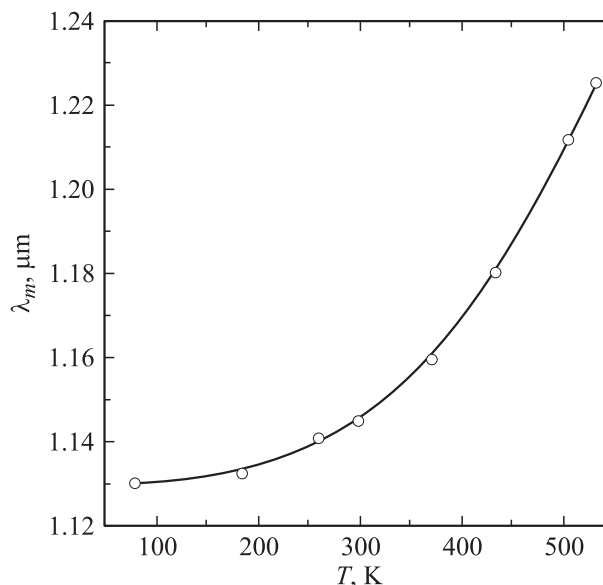


Рис. 3. Измеренная при токе 250 мА зависимость длины волны (λ_m), соответствующей максимальной интенсивности ЭЛ, от температуры.

с уменьшением ширины запрещенной зоны *c*-Si. На рис. 4 приведена зависимость интегральной (полученной интегрированием по длинам волн) интенсивности ЭЛ (EL_s) от температуры. Как видно из рис. 4, светодиоды работоспособны по крайней мере вплоть до $\sim 200^\circ\text{C}$. Поскольку EL_s при фиксированном токе прямо пропорциональна квантовой эффективности, из рис. 4 видно, что во всем исследованном диапазоне температур квантовая эффективность изменяется не более чем в 2 раза. На рис. 4 приведена также зависимость полуширины пика ЭЛ от температуры. Для исследованных диодов

зависимости интегральной интенсивности ЭЛ от тока при 80, 300 и 500 К после небольшого начального нелинейного участка практически линейны. Как следствие при достаточно больших токах квантовая эффективность практически не зависит от тока. Зависимости EL_s и η_{int} от тока, измеренные при 300 К, представлены на рис. 5. Характер зависимостей интенсивности ЭЛ в максимуме распределения по длинам волн от тока не отличается от характера зависимостей EL_s от тока (рис. 6). Это указывает на незначительный разогрев образца протекающим током, который может приводить к уширению спектров ЭЛ.

Линейные участки зависимостей интенсивности ЭЛ в максимуме распределения по длинам волн от тока в настоящей работе наблюдались и при других температурах отжига p - n -структур. Линейное же изменение

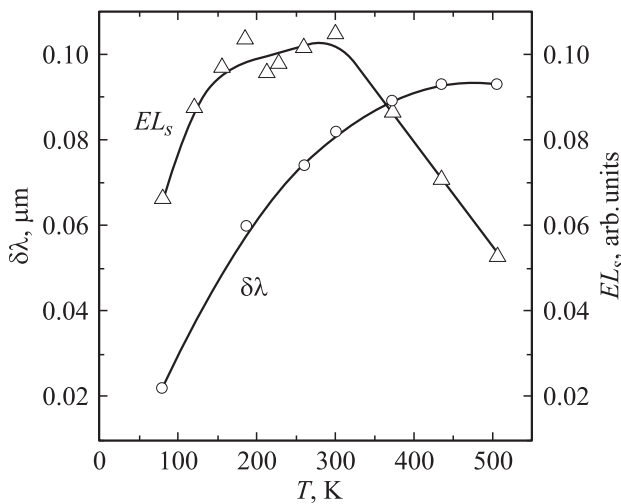


Рис. 4. Измеренные при токе 250 мА зависимости интегральной интенсивности ЭЛ (EL_s) и полуширины пика ($\delta\lambda$) от температуры.

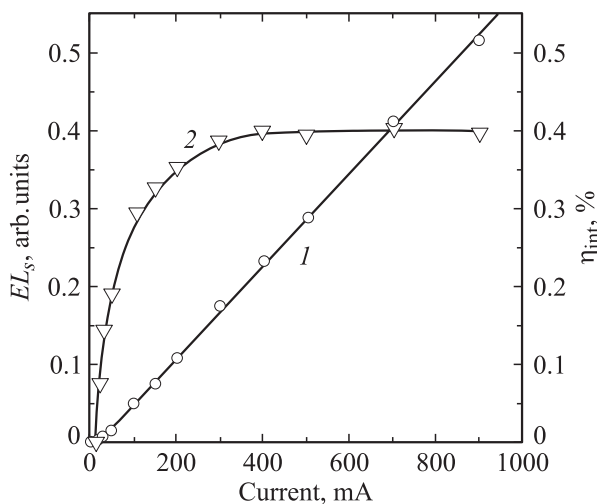


Рис. 5. Измеренные при 300 К зависимости интегральной интенсивности ЭЛ (1) и внутренней квантовой эффективности (2) от тока.

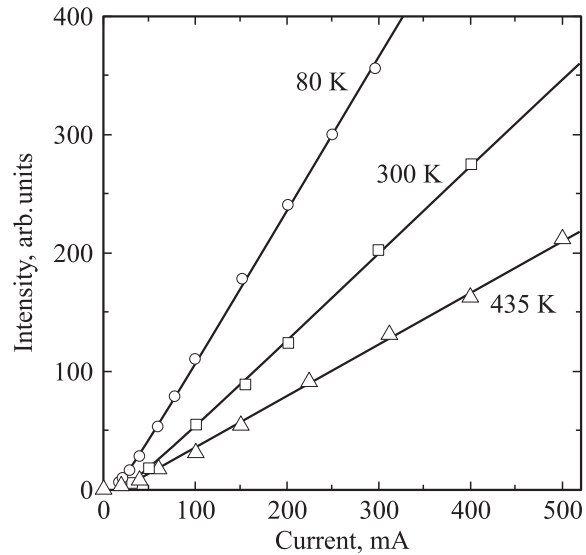


Рис. 6. Измеренные при различных температурах зависимости интенсивности ЭЛ в максимуме распределения по длинам волн от тока.

интенсивности зона-зонной ЭЛ в c -Si и соответственно не зависящие от тока величины η_{ext} (при достаточно больших токах) описаны и в работах других исследователей [1,6,7]. Но объяснений этому эффекту дано не было. При изменении плотности прямого тока через p - n переход обычно меняется и концентрация (p) неосновных носителей заряда (дырок) в базе диода. Обозначим концентрацию электронов в зоне проводимости n -базы диода n , а концентрацию заполненных электронами рекомбинационных уровней — m . Тогда число актов зона-зонной излучательной рекомбинации в единицу времени в единице объема равно βnp , а число актов безызлучательной рекомбинации — γmp (где β и γ — коэффициенты, характеризующие вероятности рекомбинации). Из определения внутренней квантовой эффективности в равновесных условиях для несимметричного p - n перехода, в котором рекомбинация происходит в базе диода, можно написать

$$\begin{aligned} \eta_{int} &= \int_0^L \beta np dx / (j/q) \\ &= \int_0^L \beta np dx / \left[\int_0^L \gamma mp dx + \int_0^L \beta np dx \right] \\ &= \int_0^L \beta np dx / \int_0^L (p/\tau) dx, \end{aligned} \quad (1)$$

где q — элементарный заряд, j — плотность тока, L — толщина базы, $x = 0$ соответствует p - n переходу, τ — время жизни неосновных носителей заряда. Если τ

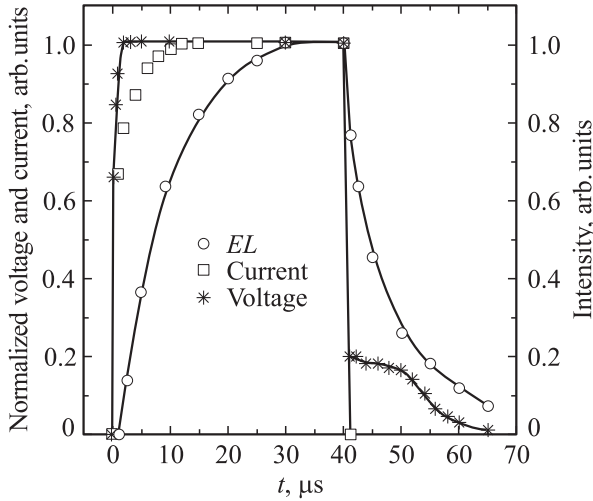


Рис. 7. Измеренные при 300 К и амплитуде импульсов тока 300 мА кинетика ЭЛ (EL) и нормированные на максимальные значения соответствующие изменения во времени напряжения (Voltage) и тока (Current) диода.

не зависит от p , то $\eta_{\text{int}} \cong \text{const}$ при

$$\beta n \cong \text{const}. \quad (2)$$

Условие (2) выполняется при низком уровне инжекции, когда p значительно меньше n . Но, по нашим оценкам, в исследованных диодах на линейных участках зависимостей EL_s от тока в среднем условия низкого уровня инжекции не выполнялись. Высокий уровень инжекции достигался и в исследованиях $p-i-n$ структуры, описанных в [6]. Уравнение (2) выполняется, и если $\beta \sim 1/n$. Но это противоречит обычным, устоявшимся представлениям [6,8,9].

Как следует из (1), условие $\eta_{\text{int}} = \text{const}$ также может выполняться, если

$$m = \alpha n, \quad (3)$$

где α — коэффициент пропорциональности. В этом случае получаем

$$\eta_{\text{int}} = \beta/(\alpha\gamma + \beta), \quad (4)$$

и τ оказывается зависящим от n (обратно пропорционально). Такая зависимость не согласуется с теорией безызлучательной рекомбинации Шокли–Рида, согласно которой при высоком уровне инжекции τ не должно зависеть от n и p [10]. Отметим, что наблюдаемое в эксперименте практическое отсутствие зависимости τ_p от тока не может однозначно свидетельствовать об отсутствии зависимости τ от p по крайней мере потому, что формула определения τ_p по методике [4] получена для случая, когда τ от p не зависит (см., например, [10]). Величина β вычислена теоретически [6,8,9], а $\alpha\gamma$ в рассматриваемом случае может быть найдена из (4) на основании измерений η_{int} .

Если все инжектированные в базу носители заряда связываются в экситоны, то

$$\eta_{\text{int}} = \int_0^L (w/\xi) dx / \int_0^L (w/\tau) dx, \quad (5)$$

где w — плотность экситонов, ξ — излучательное время жизни экситонов. Если $\xi = \text{const}$, условие $\eta_{\text{int}} = \text{const}$ выполняется при $\tau = \text{const}$.

Для случая, когда τ не зависит от p и выполняется условие (2), можно получить выражение, описывающее нарастание интенсивности зона-зонной ЭЛ от времени (t), прошедшего после начала приложения к структуре прямоугольного импульса тока плотностью j . Как и ранее, рассматривается несимметричный $p-n$ переход и рекомбинация в базе диода. Введем следующее обозначение: $\int_0^L p dx = P$. Тогда скорость изменения величины P во времени равна

$$dP/dt = j/q - P/\tau. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) имеет вид

$$P(t) = (j\tau/q)[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что при $t = \tau$ $P \cong 0.63(j\tau/q) = 0.63P_{\text{max}}$ (где P_{max} — максимальное значение P). Поскольку при выполнении условия (2) величина P прямо пропорциональна интенсивности ЭЛ, для рассматриваемого случая должно быть характерно то, что интенсивность ЭЛ достигает значения, равного 0.63 от максимального, через время $t \cong \tau$. Измеренные при токе, равном 300 мА и 300 К кинетики нарастания и спада ЭЛ в исследованном диоде представлены на рис. 7. При 300 К для всех исследованных токов в диапазоне 80–500 мА время достижения интенсивности ЭЛ, равной 0.63 от максимальной, ($\tau_{0.63}$) составляло около 9 мкс. Постоянная времени спада ЭЛ и τ_p также практически не зависели от тока в указанном диапазоне и составляли величину ~ 6 мкс. С учетом инерционности светорегистрирующей системы, задержки установления амплитудного значения тока (рис. 7) и погрешности измерения τ_p различие между измеренными величинами τ_p и $\tau_{0.63}$ не может считаться противоречащим рассматриваемой модели. Иными словами, полученные экспериментальные результаты не противоречат предположению о независимости τ от p и выполнении условия (2). Задержка установления тока относительно напряжения (рис. 7) в исследованном диоде, вероятно, обусловлена эффектом модуляции сопротивления базы [10]. Отметим, что величина $\tau_{0.63}$ при прочих равных условиях уменьшалась в результате воздействий, приводящих к уменьшению τ_p , например, при уменьшении T_i или рабочей температуры диода. В работах других авторов [1,2,6] по исследованию параметров эффективных кремниевых светодиодов либо отсутствовали результаты

прямых измерений τ_p [2,6], либо кинетики ЭЛ [1]. Это затрудняет сравнение полученных нами результатов с результатами указанных работ.

Если предположить, что отсутствие зависимости η_{int} от тока обусловлено выполнением условия (3), то для описания кинетики нарастания интенсивности ЭЛ скорость изменения величины P во времени можно выразить уравнением

$$dP/dt = j/q - (\alpha\gamma + \beta) \int_0^L npdx. \quad (8)$$

Как видно, это уравнение не имеет простого решения и требует формулирования дополнительных условий, так как в отличие от (6) содержит не одну (P), а две (P и $\int_0^L npdx$) неизвестные, изменяющиеся во времени величины.

В настоящей работе методом ионной имплантации бора в n -Si и последующего отжига получены кремниевые светодиоды с высокой (по нашим оценкам до $\sim 0.4\%$) внутренней квантовой эффективностью ЭЛ в области зона-зонных переходов, которая изменялась не более чем в 2 раза в интервале рабочих температур от 80 до 500 К. Продемонстрировано, что наличие линейного участка зависимости интенсивности ЭЛ от тока является часто встречающимся свойством эффективных, излучающих в области зона-зонных переходов кремниевых светодиодов, для различных технологий и рабочих температур. Впервые показано, что для объяснения этого эффекта, по-видимому, потребуется пересмотр некоторых устоявшихся представлений, например, о постоянстве времени жизни неосновных носителей заряда или вероятности излучательной рекомбинации электронов и дырок при изменении концентрации инжектированных носителей заряда в условиях высокого уровня инжекции. Впервые при различных токах измерены и сравниваются между собой кинетика ЭЛ и τ_p . Результаты сравнения не противоречат представлениям о независимости от концентрации неосновных носителей заряда времени жизни τ и величины βn .

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] А. Берг, П. Дин. Светодиоды. Мир, М. (1979). 686 с.
- [4] B. Lax, S.F. Neustadter. J. Appl. Phys. **25**, 9, 1148 (1954).
- [5] Р. Смит. Полупроводники. Мир, М. (1979). 560 с.
- [6] Th. Dittrich, V.Yu. Timoshenko, J. Rappich, L. Tsybeskov. J. Appl. Phys. **90**, 5, 2310 (2001).
- [7] W. Michaelis, M.H. Pilkuhn. Phys. Stat. Sol. **36**, 311 (1969).
- [8] W. van Roosbroeck, W. Shockley. Phys. Rev. **94**, 6, 1558 (1954).
- [9] R.D. Altukhov, E.G. Kuzminov. Solid State Commun. **111**, 379 (1999).

- [10] Ю.Р. Носов. Физические основы работы полупроводникового диода в импульсном режиме. Наука, М. (1968). 264 с.