

# Электролюминесцентные свойства светодиодов на основе $p$ -Si, облученного электронами

© Н.А. Соболев<sup>+</sup>, К.Ф. Штельмах<sup>+,\*</sup>, А.Е. Калядин<sup>+</sup>, П.Н. Аруев<sup>+</sup>,  
В.В. Забродский<sup>+</sup>, Е.И. Шек<sup>+</sup>, D. Yang<sup>‡</sup>

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup> State Key Laboratory of Silicon Materials and Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University,  
310027 Hangzhou, People's Republic of China

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

(Получена 9 июля 2015 г. Принята к печати 17 июля 2015 г.)

Исследована электролюминесценция в светодиодных структурах  $n^+ - p - p^+$  на основе Si, облученного электронами и отожженного при высокой температуре. Светодиоды изготовлены путем газозафазного осаждения слоев поликристаллического кремния, легированных бором и фосфором с высокой концентрацией. Трансформация спектров электролюминесценции в зависимости от тока в светодиодах хорошо описывается шестью гауссовыми кривыми. Положения максимумов этих кривых не зависят от тока и равны 1233, 1308, 1363, 1425, 1479, 1520 нм. Исследованы зависимости интегральной интенсивности электролюминесценции и полуширины линий от тока.

## 1. Введение

Развитие кремниевой оптоэлектроники в значительной мере продолжает сдерживаться отсутствием эффективных источников света на основе кремния. Наряду со структурами, содержащими ионы редкоземельного иона  $\text{Er}^{3+}$  в монокристаллическом кремнии [1], связанные с ионами Er нанокристаллы кремния [2], напряженный германий на кремнии [3], представляют интерес структуры с люминесценцией, обусловленной протяженными дефектами, так называемой дислокационной люминесценцией [4]. Было предложено много технологических приемов для формирования структур с дислокационной люминесценцией: одноосное сжатие [5], деформация методом изгиба [6], нанесение царапин с последующим отжигом [7], лазерная перекристаллизация [8], релаксация выращенных на поверхности кремния эпитаксиальных слоев SiGe [9], имплантация редкоземельных ионов с последующим отжигом в условиях пересыщения кремния собственными межузельными атомами кремния [10]. Однако внешняя квантовая эффективность люминесценции в таких структурах не превышала  $10^{-3}\%$ . В 2004 г. с использованием методов геттерирования и водородной пассивации центров безызлучательной рекомбинации авторам [11] удалось достичь в светодиодах (СД) внешней квантовой эффективности дислокационной электролюминесценции (ЭЛ) при комнатной температуре  $\sim 0.1\%$ . Используемый ими метод одноосного сжатия позволяет получить толстые слои, содержащие протяженные дефекты и центры дислокационной люминесценции, однако он несовместим с микроэлектронной технологией. Недостатком других предложенных методов является малая толщина слоев с люминесцентными центрами, что не позволяет до-

стичь высокой интенсивности люминесценции. Недавно был предложен новый метод, основанный на облучении кремния электронами [12–14]. При этом происходит разогрев пластины кремния, сопровождающийся введением протяженных дефектов и центров дислокационной люминесценции по всей толщине обрабатываемых пластин. Авторами были исследованы структурные дефекты, влияние условий постимплантационного отжига и температуры измерения на спектры люминесценции, а также продемонстрирована ЭЛ при комнатной температуре. Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния тока накачки на спектры ЭЛ в изготовленных с помощью метода газозафазного осаждения сильно легированных слоев поликристаллического кремния СД на основе кремния, облученного электронами и отожженного при высокой температуре.

## 2. Экспериментальные условия

Светодиоды формировались на пластинах с ориентацией поверхности (100) кремния  $p$ -типа проводимости, выращенного методом Чохральского, с удельным сопротивлением  $4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Толщина пластин была равна  $610 \text{ мкм}$ . Пластины облучались электронами при сканировании поверхности сфокусированным электронным лучом в течение 10 мин в вакууме при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  при  $300 \text{ К}$ . Энергия электронов была  $8 \text{ кэВ}$ , а плотность мощности электронного луча  $\sim 1.5 \text{ Вт/мм}^2$ . В процессе облучения образовывались протяженные структурные дефекты, центры излучательной и безызлучательной люминесценции. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) доминировала линия дислокационной люминесценции D1 и наблюдалась малоинтенсивная линия D2 [14]. Постимплантационный отжиг об-

разцов проводился при 1100°C в течение 1.5 ч в хлорсодержащей атмосфере, которая представляла собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией 1%. В процессе отжига происходила трансформация протяженных дефектов, отжигались центры безызлучательной рекомбинации, а интенсивность доминирующей линии D1 в спектрах ФЛ возрастала почти в 2 раза. СД изготавливались с помощью метода газофазного осаждения. Для создания  $n^+ - p$ -переходов в слое  $\text{SiO}_2$ , образовавшемся во время постимплантационного отжига, вскрывались окна диаметром 1.6 мм и в них методом газофазного осаждения при 850°C формировался сильно легированный фосфором до концентрации  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$   $n^+$ -слой поликристаллического кремния. Толщина осажденного слоя составляла  $\sim 0.5$  мкм. Для получения омических контактов на обратную сторону пластин при тех же режимах наносились  $p^+$ -слои поликристаллического кремния, сильно легированные бором до концентрации  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Далее на поверхность поликристаллического кремния с лицевой и обратной сторон пластины осаждался слой алюминия толщиной 0.5 мкм. Последующие операции фотолитографии и жидкостного травления формировали контакты.

Спектры ЭЛ в диапазоне 1000–1650 нм измерялись на автоматизированном спектрометре на основе монохроматора МДР-23 и неохлаждаемого фотодиода InGaAs с разрешением 7 нм при 77 К. ЭЛ возбуждалась прямоугольными импульсами тока с длительностью 15 мс, амплитудой до 510 мА и частотой 32 Гц.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ЭЛ СД при разных плотностях тока. Уже при наименьшей плотности тока в спектре ЭЛ хорошо видны четыре максимума, положения которых указывают на их принадлежность к так называемым центрам дислокационной люминесценции D1 (1520 нм), D2 (1425 нм), D3 (1308 нм) и D4 (1233 нм) [15]. При этом доминирует линия D1, которая представляет наибольший интерес для применения в оптоэлектронике, поскольку она „выживает“ при комнатной температуре и при этом положение ее максимума соответствует длине волны  $\sim 1600$  нм [4,11]. С ростом плотности тока интенсивность этой линии насыщается, а интенсивности трех других линий нарастают. Уже при плотности тока 4 А/см<sup>2</sup> интенсивность линии D2 превышает интенсивность линии D1. Относительно природы линий D1 и D2 до настоящего времени не существует единого мнения. Их появление связывали с различными факторами. Наиболее вероятными считали геометрические особенности на дислокационных линиях, которые появляются при пересечении дислокаций [16,17], или скопления точечных дефектов, образовавшихся в полях напряжений около дислокаций [18]. Следует отметить, что положение линии D1

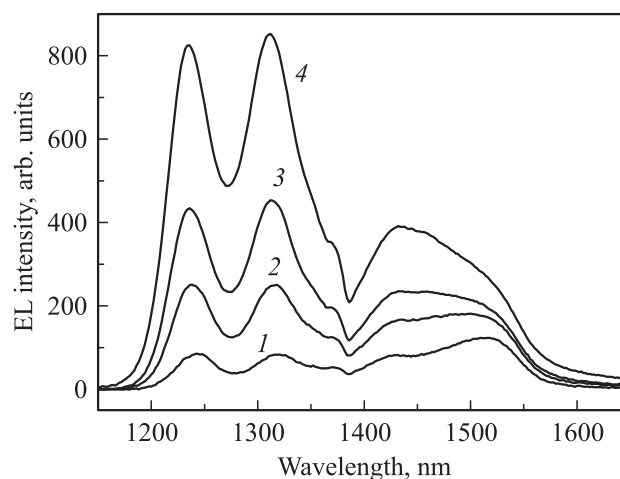
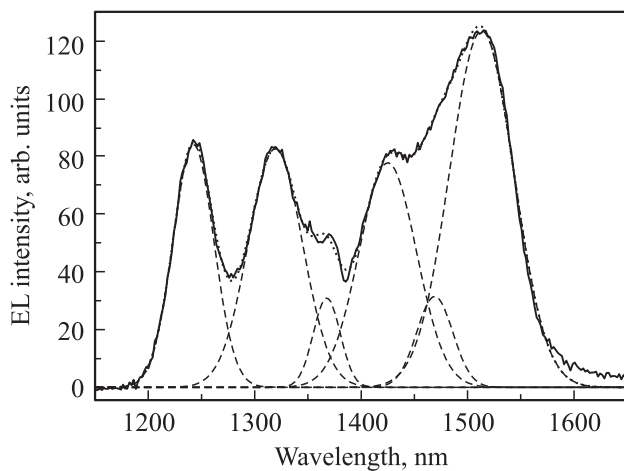


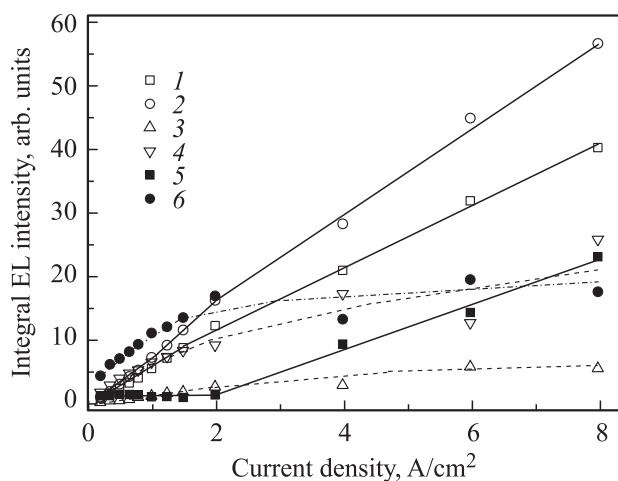
Рис. 1. Спектры электролюминесценции (EL) светодиода при плотностях тока 0.8 (1), 2.0 (2), 4.0 (3) и 8.0 А/см<sup>2</sup> (4). Температура измерений 77 К.

и ее полуширина сильно зависят от технологических методов и условий изготовления образцов, определяющих морфологию дефектной структуры и примесное окружение дислокаций [4,19]. Интенсивности линий D3 и D4 превышают интенсивности линий D1 и D2 при плотностях тока 4 А/см<sup>2</sup>. Надежно установлено, что линии D3 и D4 появляются при скоплении дислокаций и связаны с расщеплением их ядра [20]. В нашей предыдущей работе [14] при исследовании образцов, облученных электронами и прошедших термообработку при условиях, аналогичных используемым в настоящей работе, с помощью просвечивающей электронной микроскопии были выявлены скопление дислокаций и образование расщепленных диполей. Расстояние между линиями D3 и D4 составляет 58 мЭВ, что соответствует энергии поперечного оптического (ТО) фонона в кремнии [21]. Это подтверждает гипотезу авторов работы [20] о том, что линия D3 является ТО-фононным повторением линии D4. Отметим, что в спектрах ЭЛ исследуемых образцов практически при всех токах наблюдается собственная зона-зонная люминесценция (на рисунках в статье она не приводится). С ростом тока ее интенсивность нарастает сублинейно, а величина меньше, чем интенсивности линий дислокационной люминесценции. Появление зона-зонной люминесценции обусловлено неоднородным введением дислокаций в объеме образцов и наличием областей без дислокаций, которые были выявлены с помощью просвечивающей электронной микроскопии в [14]. Именно в областях, свободных от дислокаций, и возникают линии собственной люминесценции.

В спектрах люминесценции, приведенных на рис. 1, с увеличением плотности тока наблюдается несимметричное уширение линий D1–D3. Аналогичная трансформация спектров дислокационной люминесценции обычно связывается с появлением дополнительных люминес-



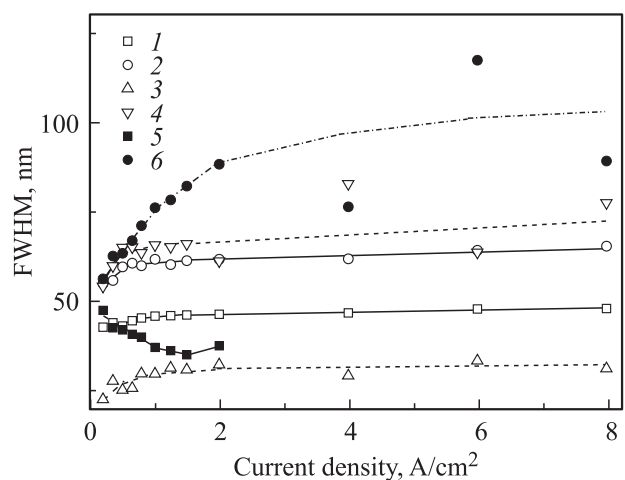
**Рис. 2.** Разложение спектра электролюминесценции (EL) светодиода на гауссианы при плотности тока  $0.8 \text{ A/cm}^2$ . Сплошная линия — экспериментальная кривая, штриховые кривые — гауссианы, положения максимумов указаны в тексте, пунктирная линия — суммарная аппроксимирующая кривая.



**Рис. 3.** Зависимости от плотности тока интегральной интенсивности электролюминесценции (EL) для гауссовых линий 1232 (1), 1308 (2), 1363 (3), 1425 (4), 1476 (5) и 1518 нм (6).

центных линий [7]. Анализ спектров дислокационной ЭЛ в исследуемых СД на основе кремния, облученного электронами и отожженного при высокой температуре, в зависимости от плотности тока показал, что трансформация этих спектров хорошо описывается при разложении спектров на шесть гауссовых кривых, длины волн максимумов которых равны 1233, 1308, 1363, 1425, 1479 и 1520 нм. Пример такого разложения спектра дислокационной ЭЛ для плотности тока  $0.8 \text{ A/cm}^2$  приведен на рис. 2. На рис. 3 и 4 приведены зависимости от плотности тока интегральной интенсивности ЭЛ и полуширины (a full width at a half maximum, FWHM) для каждой линии в исследуемом СД. Как видно из рис. 3, при малых плотностях тока доминирует гауссиан,

соответствующий линии D1 (наибольшую интегральную интенсивность имеет эта линия). По мере повышения тока ее интенсивность насыщается, интенсивность гауссиана, соответствующего линии D2, продолжает нарастать и начиная с некоторых значений плотности тока превышает интенсивность линии D1. Гауссианы для обеих линий характеризуются наибольшими полуширинами среди совокупности аппроксимирующих кривых (для D1 FWHM  $\approx 100 \text{ nm}$ , для D2 FWHM  $\approx 70 \text{ nm}$ , см. рис. 4). Начиная с некоторых значений тока спектр исследуемых образцов в диапазоне длин волн  $> 1400 \text{ nm}$  представляет собой несимметричную кривую, на которой отдельные пики практически не видны (см. рис. 1). Именно поэтому при аппроксимации экспериментальной кривой появляется гауссиан с длиной волны 1476 нм. Обнаруженные особенности в спектре ЭЛ исследуемых образцов для диапазона длин волн  $> 1400 \text{ nm}$  аналогичны закономерностям в спектрах люминесценции, которые характерны для образцов с дислокационной люминесценцией, полученных с помощью ионной имплантации и последующего высокотемпературного отжига [4], а также при намеренном введении дислокаций с помощью пластической деформации или кластеризации собственных межузельных атомов кремния во время роста кислородных преципитатов [7,22]. В области длин волн  $< 1400 \text{ nm}$  в спектре ЭЛ исследуемых образцов доминируют линии D3 и D4, которые начиная с плотности тока  $2 \text{ A/cm}^2$  доминируют и во всем спектре ЭЛ. Полуширины гауссианов, соответствующих линиям D3 и D4 (для D3 FWHM  $\approx 64 \text{ nm}$ , для D4 FWHM  $\approx 48 \text{ nm}$ , см. рис. 4), слабо зависят от плотности тока. Высокая интенсивность линий D3 и D4 обусловлена высокой концентрацией расщепленных дислокаций, обнаруженных методом просвечивающей электронной микроскопии [14]. Наличие уширения линии D3 с длинноволновой стороны описывается гауссианом с положением макси-



**Рис. 4.** Зависимости от плотности тока ширины гауссовых линий 1232 (1), 1308 (2), 1363 (3), 1425 (4), 1476 (5) и 1518 нм (6).

му при длине волны 1363 нм и относительно малой полушириной ( $\sim 32$  нм).

Полученные данные по токовым зависимостям интегральной интенсивности и ширины линий в исследуемых в настоящей работе СД можно сравнить с результатами работы [22], в которой изучались люминесцентные свойства СД на основе *p*-Si, подвергнутого деформации методом четырехточечного изгиба. Спектры ЭЛ деформированных образцов при 80 К удалось описать с помощью восьми гауссовых кривых. Положения линий D1–D4 дислокационной люминесценции в настоящей и обсуждаемой работах практически совпадают. Для адекватного описания экспериментальных данных в настоящей работе также были выявлены линии с длиной волны 1363 и 1476 нм, тогда как в [22] положения дополнительных линий равны 1220, 1260, 1380 и 1544 нм. Первые два гауссиана отражают обнаруженное в работе [22] уширение спектра с обеих сторон линии D4. Это уширение может быть вызвано неоднородной деформацией по толщине пластины при ее изгибе (поверхность с  $n^+$ – $p$ -переходом, со стороны которой измерялась ЭЛ, была стороной растяжения). По-видимому, отличие двух других дополнительных уровней в обеих работах отражает обусловленное разными технологиями введения дислокаций и условиями формирования светодиодных структур различие в образовавшихся дефектной структуре, электрически и оптически активных центрах.

В работах [7,22] было проведено разложение спектров фотолюминесценции на гауссовы кривые для образцов с дислокационной люминесценцией, полученных при введении дислокаций с помощью пластической деформации или кластеризации собственных межузельных атомов кремния во время роста кислородных преципитатов. Авторами использовался широкий набор температур и времен отжига образцов для формирования дислокаций. Спектры фотолюминесценции измерялись при температуре 12 К и разных уровнях мощности возбуждения. Авторы обнаружили, что во многих случаях центр дислокационной люминесценции D1 характеризуется асимметричной широкой линией, состоящей из трех компонентов с длинами волн 1540, 1520 и (1490–1450) нм. При определенных условиях могут присутствовать одна или две составляющие. Первый компонент наблюдается в образцах с наименьшей плотностью дислокаций, а второй — при увеличении плотности дислокаций. Положение максимума третьего компонента изменяется в зависимости от экспериментальных условий, в частности он наблюдается в присутствии преципитатов кислорода. Для наших образцов, облученных электронами, как показала электронная микроскопия, характерно образование как областей с большой плотностью дислокаций, так и областей без дислокаций. По-видимому, именно по этой причине наблюдается только линия с длиной волны 1518 нм и отсутствует линия 1540 нм. В образцах, полученных четырехточечным изгибом, присутствовали обе линии [22]. Можно предположить, что в них плотность дислокаций по мере удаления от поверхности

уменьшалась от большой величины. В настоящий момент трудно определить, является ли линия 1476 нм в наших образцах компонентом центра D1, как утверждают авторы [7,23]. Положение линий D2–D4 в наших образцах в пределах экспериментальной погрешности совпадало с положением, определенным в [7,23].

## 4. Заключение

Таким образом, исследованы спектры дислокационной ЭЛ в СД на основе *p*-Si, облученного электронами и отожженного при высокой температуре. СД были изготовлены путем газофазного осаждения слоев поликристаллического кремния, легированных бором и фосфором с высокой концентрацией. Изучено влияние плотности тока через СД на интенсивность дислокационной ЭЛ. При увеличении тока происходит уширение линий D1 и D2, которые перекрываются между собой, и начинают доминировать линии D3 и D4. Изменение спектров ЭЛ в зависимости от тока хорошо описывается шестью гауссовыми кривыми, положение которых не зависит от тока. Исследованы зависимости интегральной интенсивности ЭЛ и полуширины линий от плотности тока.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-02-00473).

## Список литературы

- [1] B. Zheng, J. Michel, F.Y.G. Ren, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, J.M. Poate. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2842 (1994).
- [2] L. Pavesi. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1169 (2003).
- [3] J. Liu, X. Sun, R. Camacho-Aguilera, L. Kimerling, J. Michel. *Optics Lett.*, **35**, 679 (2010).
- [4] Н.А. Соболев. *ФТП*, **44**, 3 (2010).
- [5] V.V. Kveder, E.A. Steinman, S.A. Shevchenko, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. B*, **51**, 10520 (1995).
- [6] M. Acciari, S. Binetti, O.V. Feklisova, E.A. Steinman, E.B. Yakimov. *Sol. St. Phenomena*, **95–96**, 453 (2004).
- [7] S. Pizzini, E. Leonti, S. Binetti, M. Acciari, A. Le Donne, B. Pichaud. *Sol. St. Phenomena*, **95–96**, 273 (2004).
- [8] E.O. Sveinbjornsson, J. Weber. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2686 (1996).
- [9] V.V. Kveder, E.A. Steinman, H.G. Grimmeiss. *J. Appl. Phys.*, **78**, 446 (1995).
- [10] N.A. Sobolev, O.B. Gusev, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, A.M. Emel'yanov. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3326 (1998).
- [11] V. Kveder, V. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Zeibt, W. Schreter. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2106 (2004).
- [12] L. Xiang, D. Li, L. Jin, D. Yang. *Sol. St. Commun.*, **152**, 1956 (2012).
- [13] L. Xiang, D. Li, L. Jin, S. Wang, D. Yang. *J. Appl. Phys.*, **113**, 033 518 (2013).
- [14] N.A. Sobolev, P.N. Aruev, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, V.V. Zaborodskiy, A.S. Loshachenko, K.F. Shtel'makh, V.I. Vdovin, A. Medvids, L. Xiang, D. Yang. *Sol. St. Phenomena*, **205–206**, 305 (2014).

- [15] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. Письма ЖЭТФ, **23**, 651 (1976).
- [16] M. Suezawa, K. Sumino. Phys. Status Solidi A, **78**, 639 (1983).
- [17] G.P. Watson, J.L. Benton, Y.-H. Hie, E.A. Fitzgerald. J. Appl. Phys., **83**, 3773 (1998).
- [18] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.H. Kurster, H. Alexander. Appl. Phys. A, **36**, 1 (1985).
- [19] Э.А. Штейнман. ФТТ, **47**, 9 (2005).
- [20] R. Sauer, Ch. Kisielowski-Kemmerich, H. Alexander. Phys. Rev. Lett., **57**, 1472 (1986).
- [21] Р. Смит. Полупроводники. 2-е изд. Пер. с англ. под ред. Н.А. Пенина (М., Мир, 1982).
- [22] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов. ФТП, **39**, 1271 (2005).
- [23] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, A. Castaldini, A. Cavallini. J. Appl. Phys., **92**, 2437 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

### Electroluminescent properties of light-emitting diodes based on *p*-Si irradiated with electrons

N.A. Sobolev<sup>+</sup>, K.F. Shtel'makh<sup>++</sup>, A.E. Kalyadin<sup>+</sup>, P.N. Aruev<sup>+</sup>, V.V. Zabrodski<sup>+</sup>, E.I. Shek<sup>+</sup>, D. Yang<sup>‡</sup>

<sup>+</sup> Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>++</sup> Peter the Great Saint-Petersburg

Polytechnic University,

195251 St. Petersburg, Russia

<sup>‡</sup> State Key Laboratory of Silicon Materials

and Department of Materials Science and Engineering,

Zhejiang University,

310027 Hangzhou, People's Republic of China

**Abstract** Electroluminescence from  $n^+ - p - p^+$  light-emitting structures based on Si irradiated with electrons and annealed at high temperature has been studied. The light-emitting diodes were fabricated by chemical vapor deposition of polycrystalline silicon layers doped with boron and phosphorus with a high concentration. The current-related transformation of the electroluminescence spectra in the light-emitting diodes is described well by six Gaussian lines. The peak positions are 1233, 1308, 1363, 1425, 1479 and 1520 nm, and they are independent of current. Dependences of the integral electroluminescence line intensity and line width on current are studied.