

Светодиодные 1.5-мкм электролюминесцентные излучатели на основе структур $p^+-Si/HK \beta-FeSi_2/n-Si$

© Т.С. Шамирзаев^{¶*}, Н.Г. Галкин^{#†}, Е.А. Чусовитин[#], Д.Л. Горошко^{#†}, А.В. Шевлягин[#],
А.К. Гутаковский^{*×}, А.А. Саранин^{#†}, А.В. Латышев^{*}

* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

[#] Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690041 Владивосток, Россия

[†] Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток, Россия

[×] Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 4 августа 2014 г. Принята к печати 25 августа 2014 г.)

Исследовалась эффективность электролюминесценции (ЭЛ) кремниевых светодиодных структур с несколькими слоями нанокристаллитов $\beta-FeSi_2$ в области $p-n$ -перехода. Нанокристаллиты формировались двумя методами: твердофазной эпитаксии и комбинацией реактивной и твердофазной эпитаксии. Для структур, в которых нанокристаллиты сформированы комбинированным методом, электролюминесценция наблюдается только при низких температурах, менее 70 К, что свидетельствует о высокой концентрации дефектов — центров безызлучательной рекомбинации. При формировании нанокристаллитов методом твердофазной эпитаксии интенсивная электролюминесценция наблюдается вплоть до комнатной температуры. Проанализирована зависимость интенсивности электролюминесценции от размера нанокристаллита.

1. Введение

Уже несколько десятилетий кремний является основой для построения приборов обработки информации в „электронной“ форме, а его оксид SiO_2 основой для создания волоконных линий для передачи информации в „оптической“ форме. Однако проблема построения эффективных приборов для преобразования сигнала из электронной формы в оптическую на основе кремния до сих пор не решена. Необходимость выполнения закона сохранения квазиимпульса уменьшает вероятность оптических переходов в кремнии с непрямой запрещенной зоной до значений, неприемлемых для создания эффективных светоизлучающих приборов [1]. В многочисленных работах, посвященных созданию кремниевых светоизлучателей, рассматриваются два основных пути повышения вероятности излучательной рекомбинации: (1) ослабление требований закона сохранения квазиимпульса за счет нарушения трансляционной симметрии кристалла, например, посредством введения структурных дефектов [2–4]; (2) внедрение в кремниевую матрицу включений, представляющих собой эффективный канал для прямых оптических переходов [5–7]. В настоящей работе обсуждается эффективность электролюминесценции (ЭЛ) светоизлучающих структур, сформированных при внедрении в область кремниевого $p-n$ -перехода нанокристаллитов (НК) квазипрямозонного полупроводника $\beta-FeSi_2$.

В работах наших предшественников было показано, что формирование НК $\beta-FeSi_2$ как методом ионной

имплантации, так и эпитаксиальными методами, такими как реактивная (РЭ) или молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), сопровождается формированием высокой концентрации точечных и линейных дефектов [8–12]. Поэтому для снижения дефектности слоев требовалось проводить длительный (до 20 ч) высокотемпературный (до 900°C) отжиг [7,9]. Термическая обработка приводит к диффузии примесей, что не позволяет использовать кремниевые излучающие структуры в технологии создания кремниевых интегральных микросхем. С другой стороны, высокая, при низких температурах, эффективность светоизлучения полученных этими методами приборов уменьшалась при комнатной температуре в несколько сот и даже тысяч раз [7,9].

В данной работе при создании кремниевых светодиодов НК $\beta-FeSi_2$ формировались низкотемпературными методами твердофазной эпитаксии (ТФЭ) и комбинацией реактивной и твердофазной эпитаксии (РЭ + ТФЭ) без использования высокотемпературного отжига после завершения роста. Показано, что формирование НК комбинированным методом приводит к образованию дислокаций и центров безызлучательной рекомбинации, гасящих ЭЛ при температурах выше 70 К. Структуры, в которых НК формировались методом твердофазной эпитаксии, демонстрируют ЭЛ, эффективность которой уменьшается от гелиевой до комнатной температуры не больше чем в 4 раза.

2. Детали эксперимента

Структуры с НК $\beta-FeSi_2$ выращивались на подложках, вырезанных из кремниевых пластин n -типа проводи-

[¶] E-mail: tim@isp.nsc.ru

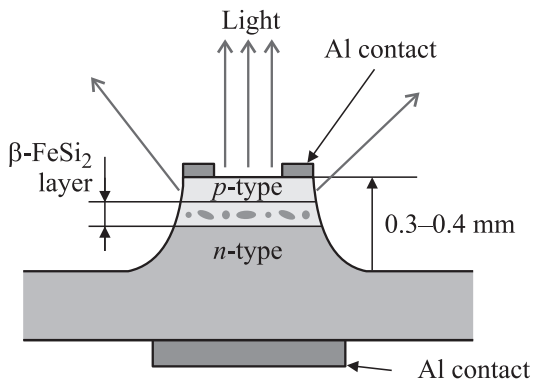


Рис. 1. Схематическое изображение светоизлучающего диода, сформированного химическим травлением из кремниевой структуры со встроенными НК $\beta\text{-FeSi}_2$.

мости с ориентацией (001) и (111), в сверхвысоковакуумной камере фирмы „VARIAN“ [13]. Для получения атомарно-чистой поверхности подложка несколько раз кратковременно (около 1 с) прогревалась при температуре 1250°C ; давление в камере было не хуже 10^{-9} Торр. Слои с НК формировались двумя методами: (1) комбинацией реактивной и твердофазной эпитаксии (РЭ + ТФЭ) — посредством осаждения слоя железа, номинальной толщиной 0.1–0.4 нм, при температуре 375°C , с последующим отжигом в течение 2 мин при температуре 475°C ; (2) методом твердофазной эпитаксии (ТФЭ) — посредством осаждения слоя железа, номинальной толщиной 0.1–0.4 нм, при комнатной температуре, с последующим отжигом в течение 20 мин при температуре 630°C . Многослойные гетероструктуры выращивались путем повторения циклов формирования НК и эпитаксиального зарастивания их слоями кремния *p*-типа проводимости при температуре 700°C . Методом дифракции медленных электронов показано, что кремний поверх НК рос эпитаксиально. Полученные структуры с НК зарастивались при температуре 700°C эпитаксиальным контактным слоем $p^+\text{-Si}$ с концентрацией примеси 10^{18} см^{-3} и толщиной в 100 нм. Кристаллическое строение сформированных структур изучалось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечных срезов на микроскопе JEM 4000EX.

Для измерений электролюминесценции на основе выращенных структур с НК методом химического травления изготавливались мезодиоды площадью 1–7 мм². Контакты со стороны подложки и пленки формировались путем нанесения сплава Au-Sb и Al соответственно. Для улучшения адгезии и уменьшения контактного сопротивления слой алюминия отжигался при 450°C в течение 10 мин. Изображение светоизлучающего диода схематично показано на рис. 1. Спектры ЭЛ регистрировалось Ge-фотодиодом „Edinburgh Instruments“, который охлаждался жидким азотом. Измерения проводились в диапазоне температур 5–300 К.

3. Кристаллическое строение структур с НК $\beta\text{-FeSi}_2$

Кристаллическое строение гетероструктур с НК $\beta\text{-FeSi}_2$ анализировалось методом просвечивающей электронной микроскопии. Типичные ПЭМ изображения поперечного среза структур, сформированных комбинированным методом РЭ + ТФЭ и методом ТФЭ, приведены в работе [14].

Формирование структур комбинированным методом приводит к пластической релаксации механических напряжений за счет введения прорастающих дислокаций,

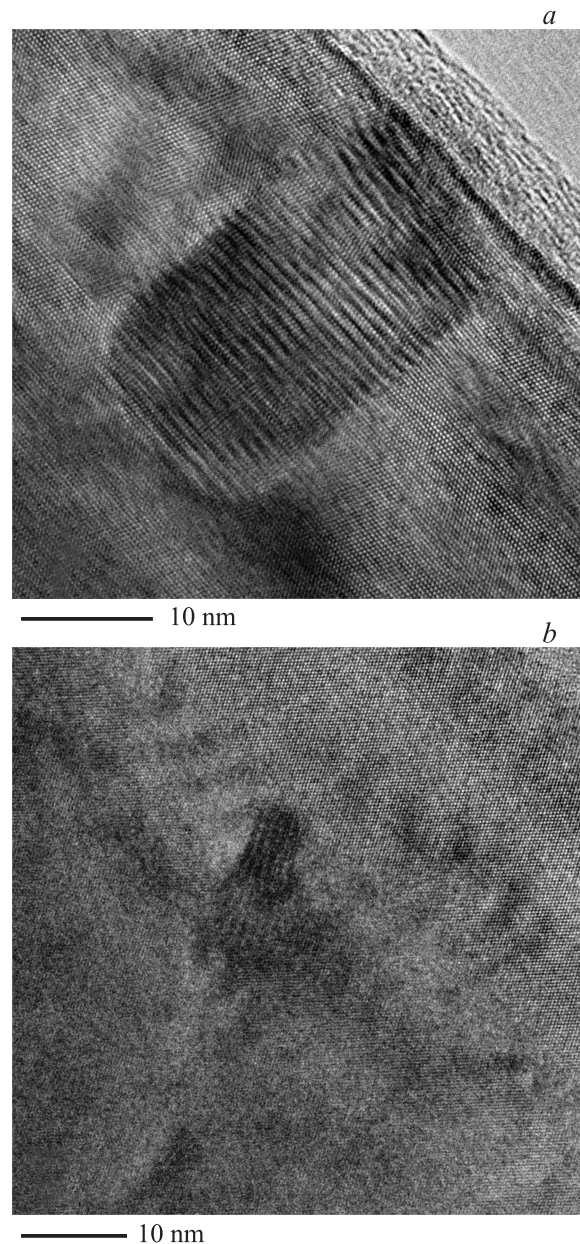


Рис. 2. ПЭМ изображение высокого разрешения нанокристаллитов, сформированных методом ТФЭ на подложках ориентации (111) (a) и (100) (b), номинальная толщина железа, в расчете на один слой, составляла 0.1 нм.

как это хорошо видно на ПЭМ изображениях [14]. В то же время при росте структур методом ТФЭ формируются упруго встроенные в кремниевую решетку продолговатые НК [14]. Несоответствие кристаллических решеток кремния и дисилицида железа снимается за счет возникновения упругих напряжений сжатия в нанокристаллитах, которое составляет 2.7% в направлении $\beta\text{-FeSi}_2[100]$. Размер НК в структурах, полученных методом ТФЭ, при одинаковой номинальной толщине осажденного слоя железа зависит от ориентации подложки. На рис. 2, *a* и *b* показаны НК, сформированные при осаждении железа с номинальной толщиной 0.1 нм, в расчете на один слой, на подложках ориентации (111) и (100). Видно, что типичный размер НК больше в структурах, выращенных на подложках ориентации (111).

4. Электролюминесценция структур с НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и ее обсуждение

Низкотемпературные (5 К) спектры ЭЛ структур, изготовленных комбинированным методом, приведены на рис. 3, *a*. Спектры, измеренные при прямом и обратном смещении, имеют одну и ту же форму и близкую интенсивность. В спектрах доминирует широкая (ширина на полувысоте (FWHM) ~ 50 мэВ) полоса с энергией 0.82 эВ и наблюдается несколько узких (FWHM $\sim 10\text{--}15$ мэВ) полос с энергиями 0.87, 0.93 и 0.99, 1.1 эВ. Полоса 1.1 эВ связана с краевой люминесценцией кремния, а положение остальных полос совпадает с энергетическим положением люминесценции дислокационных полос D1–D4 [15,16]. Интегральная интенсивность ЭЛ, измеренная при различных плотностях тока (J) и температурах, показана на вставке к рис. 3, *a*. При низких температурах интенсивность ЭЛ как в прямом, так и в обратном смещении возрастает пропорционально логарифму плотности тока. Повышение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности ЭЛ. Интенсивность ЭЛ, измеренная при 5 К и $J = 0.1 \text{ A/cm}^2$, заметно выше, чем при 60 К и $J = 2.1 \text{ A/cm}^2$. При температуре жидкого азота 77 К зарегистрировать ЭЛ не удается. Резкое температурное гашение ЭЛ свидетельствует о высокой концентрации дефектов — центров безызлучательной рекомбинации в области $p\text{--}n$ -перехода, где расположены НК $\beta\text{-FeSi}_2$. Сублинейная зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от плотности тока однозначно указывает на то, что эти центры являются доминирующим каналом рекомбинации неравновесных носителей заряда даже при температуре $T = 5 \text{ K}$. Таким образом, данные ПЭМ и ЭЛ свидетельствуют о том, что в исследованном образце, где формирование НК $\beta\text{-FeSi}_2$ было выполнено комбинацией методов реактивной эпитаксии и твердофазной эпитаксии, сопровождается образованием дислокаций и большого количества точечных дефектов, являющихся конкурирующим к НК $\beta\text{-FeSi}_2$ каналом рекомбинации неравновесных носителей заряда.

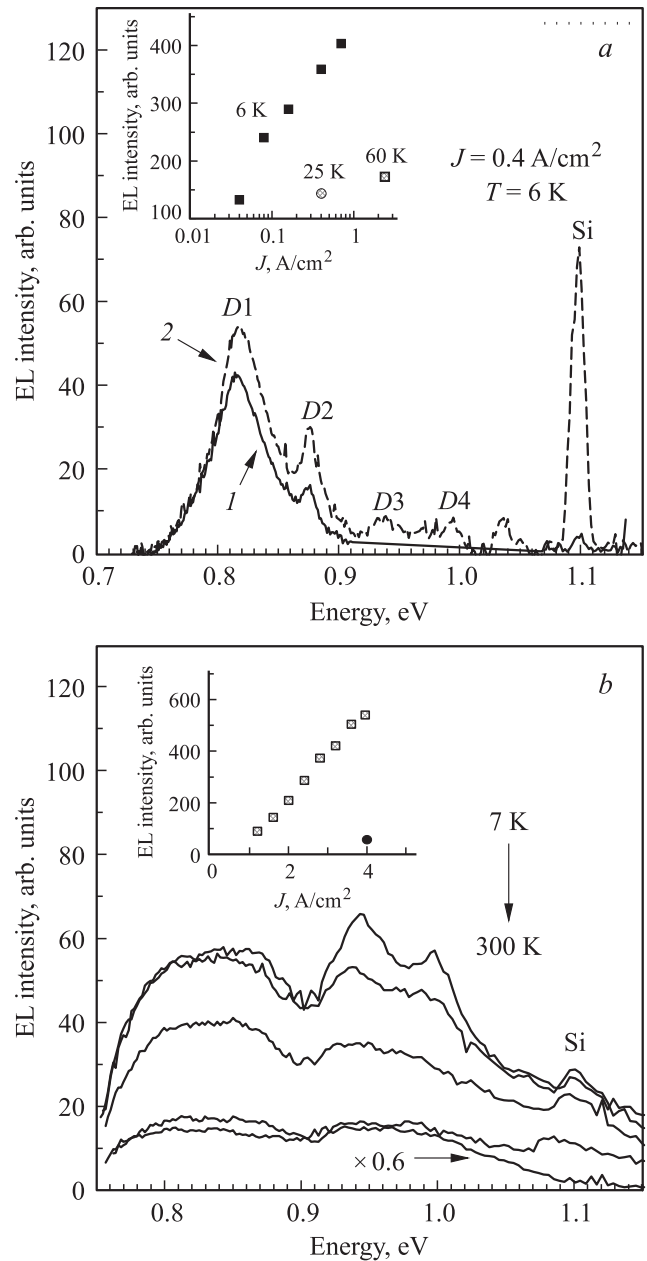


Рис. 3. *a* — спектры ЭЛ структуры, полученной комбинированным методом, измеренные в прямом (кривая 1) и обратном (кривая 2) смещении при $T = 6 \text{ K}$ и плотности тока $J = 0.4 \text{ A/cm}^2$. На вставке приведены интегральные интенсивности ЭЛ, измеренные при различных плотностях тока и температурах (шкала J логарифмическая, чтобы подчеркнуть логарифмический характер зависимости). *b* — спектры ЭЛ структуры, полученной методом ТФЭ, измеренные в прямом смещении при различных температурах. Температура сверху вниз, К: 7, 60, 95, 175, 300. Плотность тока J была равна 3 A/cm^2 для $T = 7, 60, 95, 175 \text{ K}$ и 5 A/cm^2 для $T = 300 \text{ K}$. Спектр, измеренный при $T = 300 \text{ K}$ с учетом линейной зависимости интенсивности ЭЛ от плотности тока, умножен для нормировки на коэффициент 0.6. На вставке приведены интегральные интенсивности ЭЛ, измеренные в прямом смещении при различных плотностях тока и $T = 300 \text{ K}$ (шкала J линейная, чтобы подчеркнуть линейный характер зависимости).

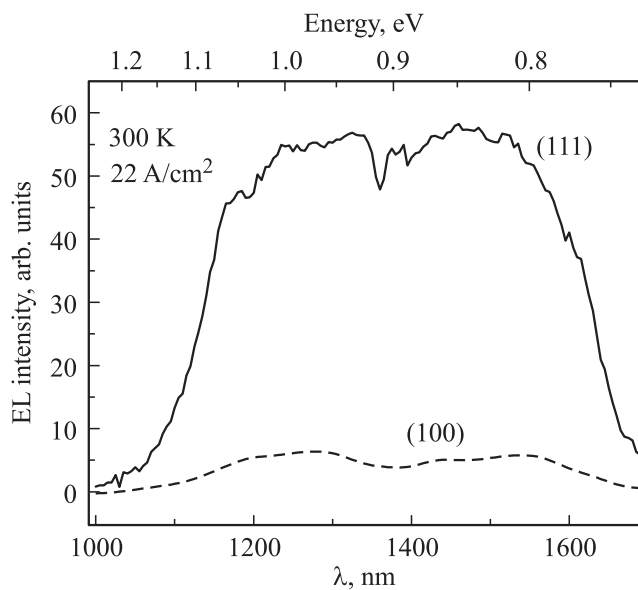


Рис. 4. Спектры ЭЛ структур, полученных методом ТФЭ при одинаковой номинальной толщине (0.1 нм) слоя железа, осажденного для формирования слоя НК, при ориентациях подложки (111) и (100). Измерения проводились при прямом смещении; плотность тока составляла 22 A/cm^2 , температура 300 К.

Спектры ЭЛ структуры, в которой НК были сформированы методом ТФЭ, измеренные при прямом смещении и различных температурах показаны на рис. 3, б. На спектрах видны две широкие (FWHM $\sim 200 \text{ мэВ}$) сильно перекрытые полосы с близкими интенсивностями; их максимумы расположены около 0.84 и 0.95 эВ соответственно. В отличие от структур, полученных комбинированным методом, интегральная интенсивность ЭЛ для структур, сформированных методом ТФЭ, уменьшается при повышении температуры от 7 до 300 К не более чем в 4 раза.

Несмотря на то что положение максимума низкоэнергетической полосы 0.84 эВ в спектрах ЭЛ структур с НК, сформированными методом ТФЭ, близко к положению полосы D1, обусловленной дислокационной люминесценцией, мы полагаем, что эта полоса связана с рекомбинацией носителей заряда в НК $\beta\text{-FeSi}_2$. В пользу этого свидетельствует отсутствие дислокаций на ПЭМ изображениях поперечного среза структур [14]. Высокоэнергетическая полоса ЭЛ с максимумом 0.95 эВ может быть связана с рекомбинацией через уровни примесно-дефектных комплексов [15], для идентификации которых требуются дополнительные исследования, выходящие за рамки данной работы.

Линейная зависимость интенсивности ЭЛ от плотности мощности возбуждения говорит о том, что рекомбинация через уровни этих центров в такой структуре при комнатной температуре насыщена уже при плотностях тока $J \approx 1 \text{ A/cm}^2$. Таким образом, концентрация дефектов в структурах с НК, сформированных методом

ТФЭ, значительно меньше, чем в структурах, где НК формировались комбинированным методом.

Необходимо отметить, что интенсивность ЭЛ структур, выращенных при одинаковых условиях методом ТФЭ, заметно возрастает при переходе от подложек с ориентацией (100) к подложкам ориентации (111), как это видно на рис. 4. Сравнение данных, полученных методами ЭЛ и ПЭМ, позволяет сделать вывод о том, что увеличение среднего размера НК сопровождается возрастанием интенсивности излучения. Мы полагаем, что корреляция между интенсивностью ЭЛ и размером НК может быть обусловлена искажением решетки кремния в окрестности нанокристаллитов. Неоднородное механическое напряжение может приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны кремния в окрестности НК, создавая притягивающий потенциал для носителей заряда. Детальное изучение влияния размера НК на энергетический спектр структуры и интенсивность ЭЛ будет предметом наших дальнейших исследований.

5. Заключение

В работе показано, что формирование НК комбинированным методом приводит к образованию дислокаций, линии которых доминируют в спектре ЭЛ при низкой температуре. Повышение температуры приводит к гашению ЭЛ, свидетельствуя о большой концентрации центров безызлучательной рекомбинации в таких структурах. В то же время структуры, в которых НК формировались методом твердофазной эпитаксии демонстрируют эффективную ЭЛ в диапазоне длин волн 1.4–1.6 мкм вплоть до комнатной температуры. Интенсивность ЭЛ при повышении температуры от гелиевой до комнатной уменьшается не более чем в 4 раза. Установлено, что эффективность ЭЛ увеличивается с ростом размера НК. Наибольшая эффективность ЭЛ наблюдается для структур, выращенных на подложках ориентации (111).

Работа выполнена в рамках совместного проекта СО РАН и ДВО РАН при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки, № МК-6343.2013.8.

Список литературы

- [1] Silicon Nanophotonics: Basic Principles, Present Status and Perspectives, ed. by L. Khriachtchev (Singapore, Pan Stanford Publishing, 2009) p. 452.
- [2] W.L. Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. *Nature*, **410**, 192 (2001).
- [3] J. Bao, M. Tabbal, T. Kim, S. Charnvanichborikarn, J.S. Williams, M.J. Aziz, F. Capasso. *Opt. Express*, **15**, 6727 (2007).
- [4] A.A. Shklyayev, F.N. Dultsev, K.P. Mogilnikov, A.V. Latyshev, M. Ichikawa. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 025402 (2011).
- [5] S.V. Obolensky, V.B. Shmagin, V.A. Kozlov, K.E. Kudryavtsev, D.Yu. Remizov, Z. F. Krasilnik. *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 1459 (2006).

- [6] R.E. Camacho-Aguilera, Y. Cai, N. Patel, J.T. Bessette, M. Romagnoli, L.C. Kimerling, J. Michel. *Opt. Express*, **20**, 11 316 (2012).
- [7] M. Suzuno, T. Koizumi, H. Kawakami, T. Suemasu. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt 1*, **49**, 04DG16 (2010).
- [8] T. Suemasu, Y. Ugajin, S. Murase, T. Sunohara, M. Suzuno. *J. Appl. Phys.*, **101**, 124 506 (2007).
- [9] M. Ishimaru, K. Omae, I.-T. Bae, M. Naito, Y. Hirotsu, J.A. Valdez, K.E. Sickafus. *J. Appl.Phys.*, **99**, 113 527 (2006).
- [10] C. Spinella, S. Coffa, C. Bongiorno, S. Pannitteri, M.G. Grimaldi. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 173 (2000).
- [11] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa, T. Chikyow. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1804 (2001).
- [12] M.G. Grimaldi, C. Bongiorno, C. Spinella, E. Grilli, L. Martinelli, M. Gemelli, D.B. Migas, L. Miglio, M. Fanciulli. *Phys. Rev. B*, **66**, 085 319 (2002).
- [13] S.A. Dotsenko, N.G. Galkin, L.V. Koval', V.O. Polyarnyi, e-*J. Surf. Sci. Nanotech.*, **4**, 319 (2006).
- [14] N.G. Galkin, E.A. Chusovitin, T.S. Shamirzaev, A.K. Gutakovski, A.V. Latyshev. *Thin Solid Films*, **519**, 8480 (2011)
- [15] N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.D. Tkachev. *Sov. Phys. JETP Lett.*, **23**, 597 (1976).
- [16] G. Davies. *Phys. Rep.*, **176**, 83 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

Light-emitting 1.5- μ m electroluminescent devices made on basis of p^+ -Si/NC β -FeSi₂/n-Si structures

T.S. Shamirzaev^{*+}, N.G. Galkin^{#†}, E.A. Chusovitin[#], D.L. Goroshko^{#†}, A.V. Shevlyagin[#], A.K. Gutakovski^{*}, A.A. Saranin^{#†}, A.V. Latyshev^{*}

* Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Science,
630090 Novosibirsk, Russia

+ Ural Federal University,
620002 Yekaterinburg, Russia

Institute of Automation and Control Processes FEB
Russian Academy of Science,
690041 Vladivostok, Russia

† Far Eastern Federal University,
690950 Vladivostok, Russia

Abstract Electroluminescence efficiency of silicon light-emitting structures with multiple layers of β -FeSi₂ nanocrystallites embedded in the p - n junction have been studied. The nanocrystallites were formed by two methods: solid-phase epitaxy, and a combination of reactive and solid phase epitaxy. For the structures in which the nanocrystallites were formed by the combined method, the electroluminescence was observed only at low temperatures below 70 K, which indicates a high concentration of defects — nonradiative recombination centers. In the case of the nanocrystallites formed by solid epitaxy method, the electroluminescence intensity is observed up to room temperature. The dependence of electroluminescence intensity on the size of the nanocrystallites was studied.