

06

Определение изменений ширины запрещенной зоны непрямозонных полупроводников по спектрам краевой люминесценции

© А.М. Емельянов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: Emelyanov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2008 г.

Для определения температурных зависимостей ширины запрещенной зоны (E_g) монокристаллического Si и кубического карбида кремния использован метод, основанный на аппроксимации прямыми линиями роста основного максимума на длинноволновом участке спектра краевой люминесценции и зависимости интенсивности электролюминесценции от энергии квантов, предшествующей появлению этого максимума. Показано хорошее совпадение полученной этим методом зависимости изменения E_g кремния от температуры в области температур 80–300 К с результатами ее определения на основе измерений поглощения света. Найденный по этой методике температурный коэффициент линейного изменения E_g для 3C-SiC в области температур 285–765 К составил $-3.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K и находится в хорошем согласии с ранее опубликованными данными W.J. Choyke.

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

Основным методом измерения ширины запрещенной зоны (E_g) кристаллов и ее изменений является метод, основанный на измерениях спектральных зависимостей поглощения света. Но этот метод имеет определенные ограничения. Для обеспечения достаточной точности измерений в соответствии с законом Бугера–Ламберта толщину исследуемого кристалла обычно выбирают не менее чем несколько миллиметров (см., например, [1]). В гетероструктурах толщины исследуемых слоев обычно значительно меньше (порядка нескольких микрометров и менее, вплоть до наноразмерных величин). В таких тонких слоях (например, гетероструктур типа кремний на изоляторе [2]) из-за возникающих механических напряжений как величины E_g , так и их изменения

при воздействии внешних и внутренних факторов могут значительно отличаться от определенных в объемных материалах. Кроме того, в гетероструктурах исследуемые слои могут быть сформированы на более узкозонных материалах, которые практически полностью поглощают излучение вблизи края поглощения исследуемого материала (например, SiC на Si [3]). В связи с этими ограничениями и развитием новых технологий внимание исследователей привлекают методы определения E_g и ее изменений, основанные на анализе спектров краевой (в области края собственного поглощения) люминесценции. Ранее уже были описаны некоторые исследования такого рода. Например, J.R. Haynes с сотрудниками [4] длинноволновые участки роста основных максимумов спектров краевой электролюминесценции (ЭЛ) монокристаллического кремния аппроксимировал прямыми линиями, а о величине E_g и ее изменениях при изменении температуры судил по величине кванта света, соответствующего пересечению аппроксимирующей прямой с осью координат, по которой откладывались энергии квантов. В некоторых работах об изменениях ширины запрещенной зоны полупроводниковых слоев в составе гетероструктур судили по изменению положения максимума краевой люминесценции. Этот метод был использован, например, для исследований наноразмерных слоев твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ на Si, в которых наблюдалось значительное отличие зависимости $E_g(x)$ от аналогичной для объемных кристаллов SiGe [5]. Как будет показано, определение температурной зависимости изменения E_g на основе измерений положения максимума спектра краевой люминесценции и по методу, использованному в [4], в ряде случаев может давать значительные погрешности. В настоящей работе для определения температурных изменений E_g монокристаллического кремния (Si) и кубического карбида кремния (3C-SiC) использован метод, как и в работе [4] основанный на аппроксимации прямыми линиями при различных температурах длинноволновых участков основных максимумов спектров краевой ЭЛ. Усовершенствование описанного в [4] метода позволило значительно повысить точность и уточнить величину температурного коэффициента линейного изменения E_g 3C-SiC, относительно которой, согласно [6], у специалистов в этой области не было единого мнения.

Для анализа использовались измеренные при различных температурах спектры ЭЛ монокристаллов Si и 3C-SiC, опубликованные соответственно в [7] и [6]. Хорошо известно, что с ростом температуры обычно происходит уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводника, что приводит к изменению длинноволновой части

спектра краевой люминесценции. Анализ спектров краевой ЭЛ монокристаллического кремния, измеренных при различных температурах и опубликованных не только в [7], но и в других литературных источниках, показал, что температурное изменение запрещенной зоны Si с хорошей точностью совпадает с изменением величины кванта E^* , определяемого следующим образом. Рост основного максимума на длинноволновом участке спектра и зависимость интенсивности ЭЛ от энергии квантов, предшествующая появлению этого максимума, аппроксимируются прямыми линиями, а величина E^* соответствует пересечению этих прямых, как показано на вставке к рис. 1 стрелкой. Найденная таким образом величина E^* близка к энергии кванта, соответствующего началу роста основного максимума люминесценции. Для непрямозонных полупроводников (например, Si, SiC, SiGe, Ge) основной максимум краевой ЭЛ обычно связан с излучательной рекомбинацией, при которой происходит выделение фононов с одной из возможных для данного полупроводника энергией. Излучательная рекомбинация с участием других фононов, комбинаций фононов обычно определяет участок спектра, предшествующий основному максимуму, т.е. пьедестал, с которого начинается рост основного максимума. Иногда (например, в SiGe [8,9]) в спектре краевой люминесценции может наблюдаться два основных максимума, причем максимум, обусловленный участием в излучательной рекомбинации не фононов, а примесей, является более коротковолновым. Для монокристаллического кремния зависимость E_g от температуры известна из измерений поглощения света в области края поглощения кремния [1]. Сравнение зависимостей изменений $\delta E_g = E_g(T) - E_g(300\text{ К})$ ширины запрещенной зоны Si относительно E_g при $T = 300\text{ К}$ от температуры (T), полученных различными методами, представлено на рис. 1. Видно, что из рассмотренных люминесцентных методов только метод, основанный на измерениях E^* , позволяет получить достаточно хорошее совпадение с результатами, полученными из измерений поглощения.

Спектры ЭЛ образца 3C-SiC на краях исследованного в работе [6] температурного интервала представлены на рис. 2. На этом же рисунке стрелками показано, как определялись величины E^* при этих температурах. На рис. 3 для 3C-SiC приведена зависимость от температуры величины δE_g , построенная по результатам работы M.J. Choyke [10] (кривая 1), а также прямая (2), аппроксимирующая при температурах 295–700 К экспериментальную зависимость $\delta E_g(T)$, полученную в работе [11]. Причины такого значительного различия зависимостей 1 и 2,

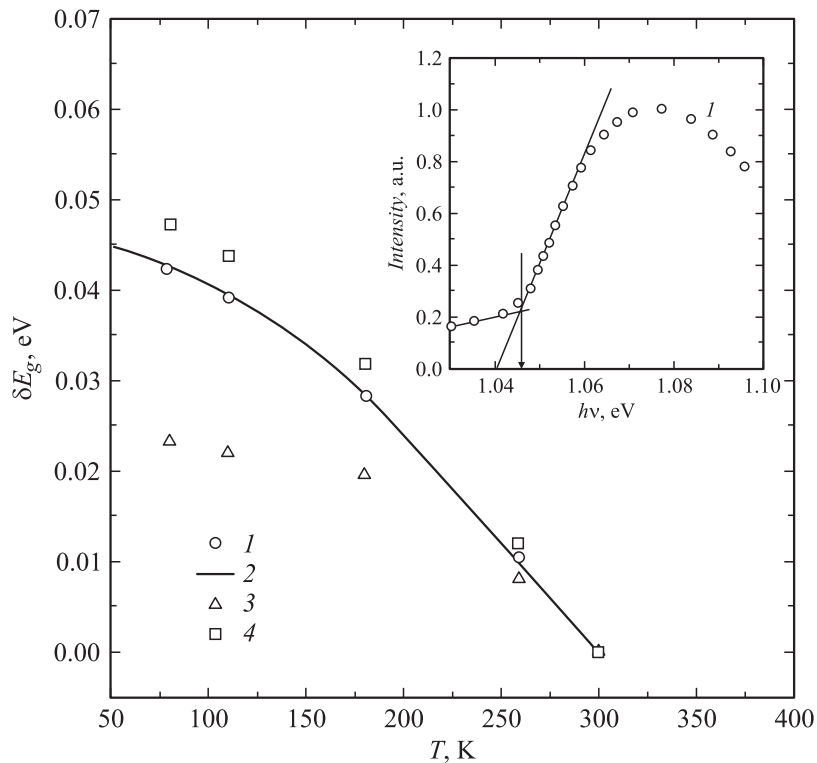


Рис. 1. Экспериментальные зависимости температурного изменения E_g Si, определенные на основе: 1 — измерений E^* для экспериментальных спектров, опубликованных в [7], 2 — исследований поглощения света [1], 3 — измерений энергий квантов, соответствующих максимумам спектров ЭЛ из работы [7], 4 — обработки экспериментальных спектров работы [7] по методу работы [4]. На вставке представлен спектр ЭЛ (1) монокристаллического кремния (при 300 К, на длинноволновом участке, по результатам работы [7]). Прямыми линиями показаны аппроксимации начального роста основного максимума и предшествующего спектра.

которые обе определялись из спектров поглощения, автору настоящей работы не известны. Зависимость величин δE_g для исследованного в [6] образца 3C-SiC, определенная по результатам измерений величин E^* , также представлена на рис. 3 (зависимость 3). Она хорошо описывается

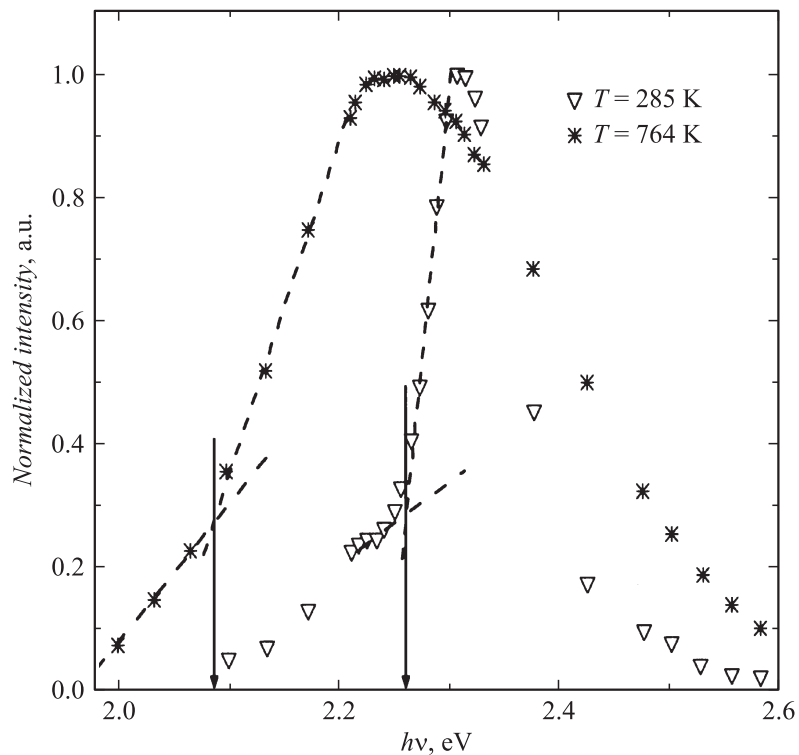


Рис. 2. Нормированные на максимальную интенсивность спектры ЭЛ исследованного в [6] 3C-SiC диода при двух температурах. Штриховыми прямыми показаны аппроксимации роста основных максимумов и предшествующих этим максимумам спектров.

прямой 4 с температурным коэффициентом линейного изменения E_g , равным $-3.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K, который очень значительно отличается от такого коэффициента в области температур 295–700 K, определенного в работе [11] ($-5.8 \cdot 10^{-4}$ eV/K, см. прямую 2 на рис. 3). На рис. 3 также представлены зависимости 5 и 6 δE_g от T , построенные соответственно по результатам изменения положения максимума спектра ЭЛ из работы [6] и с использованием результатов [6] в сочетании с методикой определения δE_g из работы [4]. В исследованной области температур

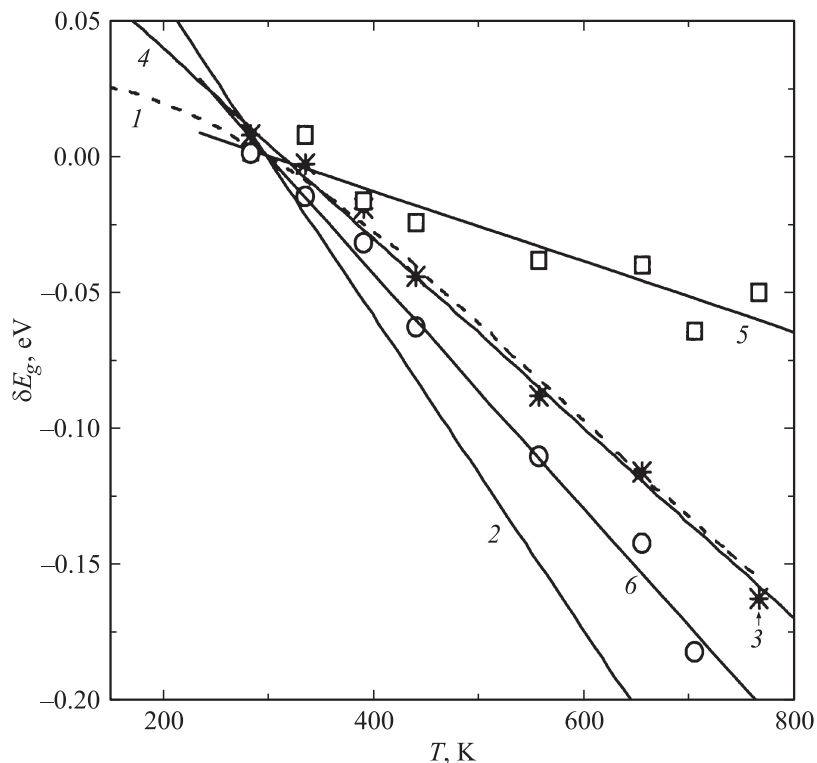


Рис. 3. Зависимости температурного изменения E_g 3C-SiC: 1 — по результатам работы [10], 2 — аппроксимация результатов работы [11] в области температур 295–700 К, 3 — по величинам E^* для экспериментальных спектров из работы [6], 4 — аппроксимация результатов зависимости 3 прямой линией с наклоном $-3.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K, 5 — на основе определения положений максимумов спектров ЭЛ работы [6], 6 — на основе обработки экспериментальных спектров работы [6] по методу, использованному в [4].

результаты работы [10] практически совпадали с результатами настоящей работы при определении ΔE_g по изменению E^* . Но, как и в случае с Si, если определение ΔE_g производилось по изменению положения максимума ЭЛ или по методу работы [4], то наблюдались значительные расхождения.

Как известно, начало роста основного максимума краевой люминесценции в непрямозонных полупроводниках зависит не только от ширины запрещенной зоны полупроводника и энергии соответствующего фонона, но и от доминирующего механизма излучательной рекомбинации (рекомбинации свободных носителей или экситонов). С другой стороны, из спектров поглощения обычно определяют край экситонного поглощения, положение которого от механизма излучательной рекомбинации не зависит. Поэтому совпадение зависимостей $\delta E_g(T)$, определенных из спектров поглощения и измерений E^* , возможно только если в исследованном температурном интервале не происходит изменение доминирующего механизма излучательной рекомбинации, обуславливающего появление основного максимума краевой люминесценции. Отсутствие такого изменения в области температур 80–300 К показано в работах [12] (для Si) и [8,9] (для SiGe). Полученные результаты демонстрируют отсутствие изменения доминирующего механизма излучательной рекомбинации, обуславливающей появление основного максимума краевой ЭЛ в 3C-SiC, в области температур 285–765 К.

Результаты проведенных исследований показывают: 1) метод определения зависимости $\delta E_g(T)$ непрямозонных полупроводников (Si, SiC, а также, вероятно, SiGe, Ge), основанный на измерениях параметра E^* , позволяет получить хорошую точность измерений и наиболее эффективен, когда сложно или невозможно достаточно точно измерить спектр поглощения исследуемого материала; 2) наиболее точная из ранее опубликованных зависимость изменения E_g 3C-SiC от температуры была получена в работе [10].

Автор благодарен А.М. Стрельчуку за полезное обсуждение работы [6].

Список литературы

- [1] *Bludau W., Onton A., Heinke W.* // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 1846–1847.
- [2] *Wang D., Nakashima H., Morioka J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 241918-1–241918-3.
- [3] *Сорокин Л.М., Веселов Н.В., Щеглов М.П.* и др. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 22. С. 88–94.
- [4] *Haynes J.R., Lax M., Flood W.F.* // J. Phys. Chem. Sol. 1959. V. 8. P. 392–396.
- [5] *Robbins D.J., Canham L.T., Barnet S.J.* et al. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 1407–1414.

- [6] *Strel'chuk A.M., Lebedev A.A., Savkina N.S.* et al. // *Materials Science Forum*. 2007. V. 556–557. P. 427–430.
- [7] *Wai Lek Ng, Lourenco M.A., Wang A.* et al. // *Nature*. 2001. V. 410. P. 192–194.
- [8] *Емельянов А.М., Соболев Н.А., Мельникова Т.М.* и др. // *ФТП*. 2005. Т. 39. С. 1170–1172.
- [9] *Соколев Н.А., Емельянов А.М., Шек Е.И.* и др. // *Труды 16-го Международного совещания „Радиационная физика твердого тела“*. Севастополь, 3–8 июля 2006 г. С. 490–495.
- [10] *Choyke W.J.* // *Materials Research Bulletin*. 1969. V. 4. P. S141–S148.
- [11] *Dalven R.* // *Phys. Chem. Solids*. 1965. V. 26. P. 439–447.
- [12] *Емельянов А.М.* // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. В. 22. С. 75–81.