

Дифференциальный метод анализа спектров люминесценции полупроводников

© А.М. Емельянов[†]

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

(Получена 8 февраля 2010 г. Принята к печати 16 февраля 2010 г.)

Предложен метод анализа спектров люминесценции полупроводников, основанный на дифференцировании спектров. Возможности метода продемонстрированы в области края поглощения монокристаллов кремния и твердого раствора SiGe. Метод превосходит по точности ранее известные люминесцентные методы определения ширины запрещенной зоны для непрямозонных полупроводников и практически нечувствителен к различным условиям вывода излучения из образца.

1. Введение

Измерения и исследования спектров люминесценции твердых тел находят широкое применение при изучении их фундаментальных характеристик и дефектов. Наиболее широко для описания отдельных максимумов в спектрах люминесценции используются такие параметры, как энергия кванта ($h\nu_m$), соответствующая максимуму, полуширина (δ) спектрального максимума и его величина. Иногда форму спектра можно описать математически. Полезную информацию также можно получить из величины площади под спектральной кривой. Однако указанные величины могут значительно зависеть от условий вывода излучений из образца (см., например, [1,2]). Особенно сильно от условий вывода излучения могут зависеть относительно широкие спектры. Поэтому при измерениях краевой (в области края собственного поглощения) люминесценции величины $h\nu_m$, δ и других параметров часто хорошо воспроизводятся в основном только для достаточно узких спектров, что характерно для низких температур. Актуальным в связи с этим является нахождение таких спектральных характеристик, которые бы практически не зависели от условий вывода излучения из образца. Решение этой задачи явилось одной из целей настоящей работы.

При исследованиях краевой люминесценции некоторые исследователи для определения ширины запрещенных зон (E_g) полупроводников использовали метод, основанный на аппроксимации прямой линией роста основного максимума на длинноволновом участке спектра до пересечения этой прямой с осью координат, по которой откладывалась энергия квантов ($h\nu$) [3]. В дальнейшем будет показано, что эта методика может давать значительные погрешности. Поэтому другой целью работы являлась разработка более точного метода нахождения E_g из спектров краевой люминесценции.

Для достижения указанных целей в настоящей работе (насколько известно автору, — впервые) предложен метод анализа спектров люминесценции, основанный на их дифференцировании. На примере монокристаллов кремния и твердого раствора SiGe продемонстрированы

возможности определения этим методом с хорошей точностью края поглощения и соответственно ширины запрещенной зоны, а также механизма излучательной рекомбинации.

2. Методика исследований

Все представленные в работе спектры люминесценции были ранее опубликованы в различных литературных источниках. Использование однотипных спектров из различных источников позволило, во-первых, исключить ошибки, связанные с возможными погрешностями градуировок спектральных приборов, на которых измерялись спектры, и, во-вторых, сравнить результаты при различных условиях вывода излучения их образцов. Для построения спектров в удобной для дифференцирования на компьютере форме графики сканировались и переводились в форму цифровых таблиц с помощью специальной программы. Разрешение спектральных приборов, с помощью которых были измерены представленные спектры электролюминесценции (ЭЛ), в [4] и [5] составляло соответственно 3 и 7 нм. В других представленных работах о высоком разрешении использованных спектральных приборов не сообщалось. В работе [4] спектр ЭЛ монокристаллического кремния измерялся с лицевой стороны (со стороны эмиттера светодиода). В работе [6] аналогичный спектр измерялся с обратной стороны (со стороны базы) светодиода. Из работы [2] нами будет рассмотрен спектр краевой ЭЛ Si, который измерялся со стороны текстурированного эмиттера. Таким образом, все три полученных при комнатной температуре и представленных далее спектра краевой ЭЛ монокристаллического кремния были измерены разными авторами, на различных экспериментальных установках и при различных условиях вывода излучения из Si. Значения величины ширины запрещенной зоны ($E_g = 1.1242$ эВ при 300 К), энергии выделяемого в акте рекомбинации ТО фонона $E_{ph} = 57.3$ мэВ (для основного максимума) и энергии связи для свободных экситонов $E_{ex} = 14.7$ мэВ взяты из работы [7], в которой зависимость величины E_g от температуры была определена из измерений спектров поглощения Si. Результаты работы [7] нами использованы как эталонные.

[†] E-mail: Emelyanov@mail.ioffe.ru

Представленный далее спектр ЭЛ SiGe был получен в работе [5] для содержания германия в твердом растворе SiGe 5.2%. При анализе этого спектра использовались указанные в [5] значения ширины запрещенной зоны ($E_g = 1.1002$ эВ при 300 К), энергии выделяемого в акте рекомбинации фотона $E_{ph} = 58$ мэВ (для основного максимума) и энергии связи для свободных экситонов $E_{ex} = 13.5$ мэВ.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Относительно недавно было показано, что доминирующим механизмом краевой излучательной рекомбинации в монокристаллическом кремнии в широком интервале температур, включая комнатную, является рекомбинация через свободные экситоны [8]. Этот вывод подтверждают и результаты работы [9]. Авторы работ [5,10,11] пришли к аналогичному выводу для излучательной рекомбинации в твердых растворах SiGe. Ранее, исследуя спектры люминесценции другого полупроводника — GaP, к выводу о доминирующем механизме краевой люминесценции при комнатной температуре через свободные экситоны пришли авторы работы [12]. В работе [13] считается доказанным при комнатной температуре механизм излучательной рекомбинации через свободные экситоны в области края собственного поглощения кубического карбида кремния. Все исследованные в перечисленных работах полупроводники являются непрямозонными с энергиями связи для свободных экситонов от ~ 6 мэВ и более. На основании вышеизложенного можно предположить, что во всех непрямозонных полупроводниках в области края собственного поглощения в отсутствие люминесценции дефектов доминирует излучательная рекомбинация через свободные экситоны в широком диапазоне температур, включая комнатную (несмотря на относительно низкую концентрацию экситонов по сравнению с концентрацией свободных носителей заряда при комнатной температуре). Возможные причины этого были рассмотрены в работе [8].

Если краевая излучательная рекомбинация обусловлена рекомбинацией свободных экситонов, то форма спектральной кривой должна зависеть от распределения Максвелла [14] количества экситонов (n_{ex}) по их кинетическим энергиям (E):

$$n_{ex}(E) = AE^{0.5} \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где A — не зависящий от E коэффициент, T — температура, k — постоянная Больцмана. Выражение для производной (dn_{ex}/dE) зависимости (1) имеет максимум при $E = 0$ (величина производной стремится к бесконечности). Следовательно, если спектральная кривая описывается формулой (1), то из положения максимума ее производной можно найти энергию квантов, соответствующих $E = 0$. В реальных исследованиях из-за нали-

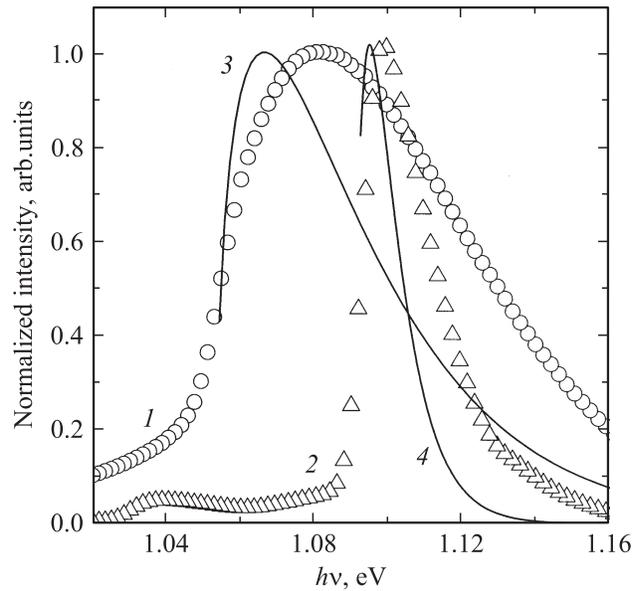


Рис. 1. Участки спектров ЭЛ монокристаллического кремния при 300 (1) и 80 К (2), опубликованные в работе [4]. 3 и 4 — распределения Максвелла при 300 и 80 К соответственно относительно краев поглощения, при котором и указанных температурах образуются свободные экситоны и одиночные ТО фононы.

чия так называемых хвостов состояний в запрещенной зоне полупроводников, не очень высокого разрешения спектральных приборов и наложения других максимумов люминесценции максимальная величина производной должна иметь конечную величину. Экспериментальные спектры краевой люминесценции монокристаллического кремния по крайней мере при $T = 80-300$ К не описываются формулой (1) (см. рис. 1). Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, с самопоглощением излучения на коротковолновом участке спектра. Во-вторых, с наложением нескольких пиков. Кроме того, как указано в работе [3], это может быть объяснено зависимостью излучательного времени жизни экситонов (τ_{ex}) от их кинетической энергии. Действительно, скорость излучательной рекомбинации через свободные экситоны R описывается выражением

$$R(E) = n_{ex}(E)/\tau_{ex}(E). \quad (2)$$

Видно, что $R(E)$ функционально аналогична $n_{ex}(E)$, только если $\tau_{ex} = \text{const}$. Но последнее условие представляется очень маловероятным, поскольку в непрямозонных полупроводниках для реализации акта излучательной рекомбинации необходимо при определенных условиях взаимодействие экситона и фотона (или, как в SiGe, примесного атома [5]). А вероятность реализации этих условий должна зависеть от кинетической энергии экситона. К настоящему времени зависимость $\tau_{ex}(E)$ еще практически не исследована. Поэтому о совпадении положения максимума производной спектральной кривой

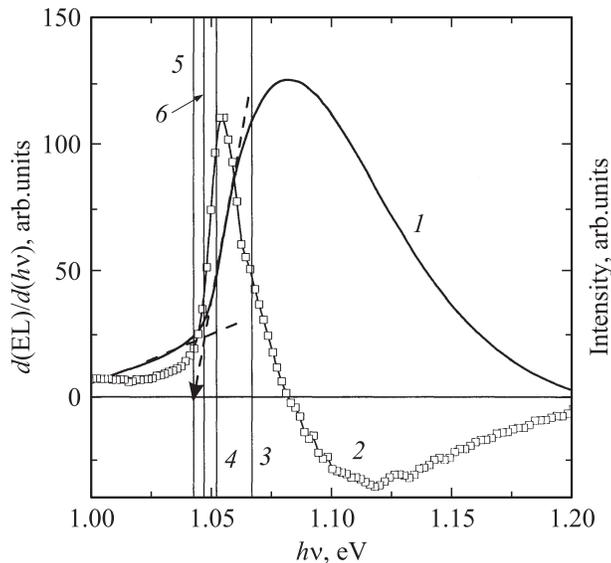


Рис. 2. 1 — измеренный при 300 К и опубликованный в [4] участок спектра краевой ЭЛ монокристаллического кремния. 2 — производная зависимости интенсивности ЭЛ (EL) от энергии квантов для кривой 1. 3 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. 4 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. 5 — соответствует энергии $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике работы [3]. 6 — соответствует энергии $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике работы [9]. Пунктирные линии — аппроксимация спектров для нахождения $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методикам [3,9].

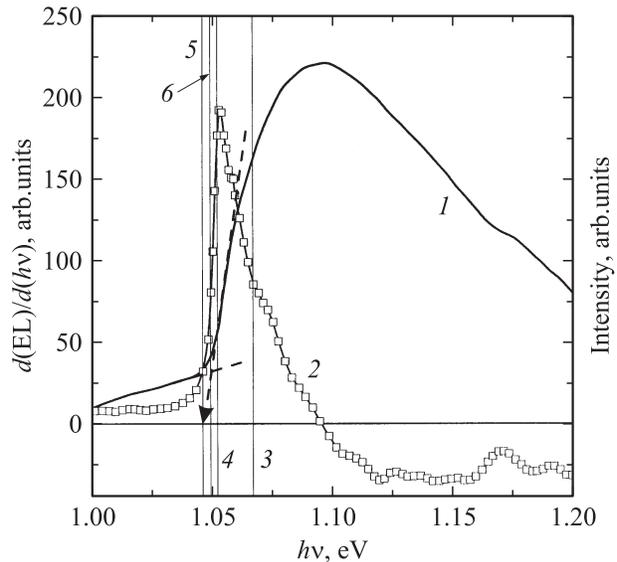


Рис. 3. 1 — измеренный при 300 К и опубликованный в [2] участок спектра краевой ЭЛ кремния. 2 — производная зависимости интенсивности ЭЛ (EL) от энергии квантов ($h\nu$) для кривой 1. 3 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. 4 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. 5 — соответствует энергии $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике работы [3]. 6 — соответствует энергии $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике работы [9]. Пунктирные линии — аппроксимации спектров для нахождения $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методикам [3,9].

с энергией квантов, соответствующих $E = 0$, можно говорить, только сравнивая экспериментальное положение этого максимума с найденным из экспериментов краем поглощения кремния для свободных экситонов. Это и было сделано в настоящей работе.

Производная dR/dE в соответствии с (2) описывается выражением

$$dR/dE = (dn_{ex}/dE)/\tau_{ex} - n_{ex}(d\tau_{ex}/dE)/\tau_{ex}^2. \quad (3)$$

Как следует из анализа формулы (3), ее максимум может не соответствовать $E = 0$, если $\tau_{ex}(E = 0)$ имеет бесконечную величину. Бесконечная величина $\tau_{ex}(E = 0)$ означала бы практическую невозможность излучательной рекомбинации для экситонов с $E \approx 0$, что в настоящее время не находит теоретического объяснения. Такой анализ обосновывает направление описываемых исследований.

На рис. 2–4 представлены использованные для анализа участки спектров краевой ЭЛ монокристаллического кремния, полученные при комнатной температуре и опубликованные различными авторами (кривые 1). Основной пик краевой люминесценции монокристаллического кремния обычно интерпретируется как обусловленный излучательной рекомбинацией с образованием одиночных поперечных оптических (ТО) фононов. Кроме того, считается, что относительно небольшой вклад в

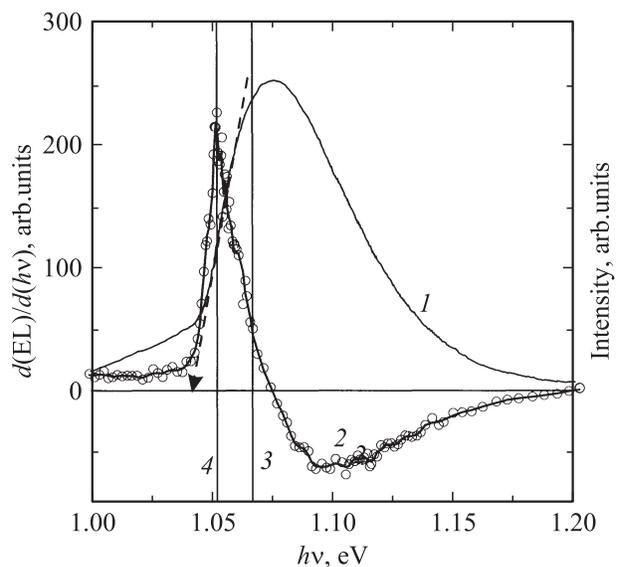


Рис. 4. 1 — измеренный при 300 К и опубликованный в [6] участок спектра краевой ЭЛ кремния. 2 — производная зависимости интенсивности ЭЛ (EL) от энергии квантов ($h\nu$) для кривой 1. 3 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. 4 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. Пунктирная линия — аппроксимация спектра для нахождения $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике [3].

спектр вносят излучательные переходы с поглощением фононов, участием в актах рекомбинации двух и более ТО фононов, а также с участием других фононов. На рис. 2–4 (кривые 2) представлены также графики производных спектров ЭЛ. Вертикальными прямыми 3 отмечены энергии квантов, в соответствии с [7] равные $E_g - E_{ph}$, а прямыми 4 — энергии квантов, равные $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ (т.е. соответствующие краю поглощения в кремнии при энергии фононов 57.3 мэВ и поглощения с образованием свободных экситонов [7]). Как видно, максимумы кривых 2 на всех графиках практически совпадают по шкале энергий квантов с краем поглощения для свободных экситонов с образованием одиночных ТО фононов (расхождение менее 1 мэВ). Для сравнения положения максимумов ($h\nu_m$) спектров (которые в рассматриваемом дифференциальном методе соответствуют равенству нулю производной и поэтому легко определяются) на рис. 2–4 составляют соответственно 1.082, 1.095 и 1.075 эВ. Не менее значительно на этих графиках различаются и величины δ . Такое совпадение положений максимумов производной с краем поглощения для свободных экситонов и отсутствие выраженных максимумов вблизи пересечения кривых 2 с прямыми 3, во-первых, подтверждает выводы работы [8] о том, что доминирующим механизмом излучательной рекомбинации в монокристаллическом кремнии при комнатной температуре является излучательная рекомбинация свободных экситонов с участием фононов. Во-вторых, эти результаты показывают возможность независимо от условий вывода излучения характеризовать спектр краевой люминесценции и определять с достаточной хорошей точностью край поглощения для свободных экситонов (а следовательно, и ширину запрещенной зоны кремния), вычисляя положение максимума производной спектра краевой люминесценции. О необходимости и значимости люминесцентных измерений E_g , особенно для гетероструктур с напряженными полупроводниковыми слоями, разъяснено, например, в [9]. По отношению к кремнию такими гетероструктурами могут являться, например, структуры типа кремний-на-изоляторе (КНИ). Хотя основным методом измерения ширины запрещенной зоны твердых тел продолжает оставаться метод, основанный на измерениях спектра поглощения, для достаточно тонких слоев (и/или) слоев, сформированных на более узкозонных материалах, он (в отличие от предлагаемого метода) может быть неприменим. В некоторых случаях (например, при определении ширины запрещенной зоны в образцах с неположенной поверхностью или не имеющих параллельных граней) люминесцентный метод может оказаться незаменимым и для достаточно массивных однородных образцов.

На рис. 2–4 длинноволновые участки роста основных максимумов спектров ЭЛ Si аппроксимированы пунктирными прямыми по методике работы [3]. Как видно из этих рисунков, пересечения таких прямых с осью энергий квантов (обозначенные прямыми 5) зна-

чительно отличаются от положения края поглощения, обозначенного прямыми 4. Таким образом, методика определения E_g , использованная в [3], может давать большую погрешность, по крайней мере если разрешение спектральных приборов не очень высоко. Повышение разрешения обычно приводит к уменьшению соотношения сигнал/шум и соответствующему росту уже других погрешностей измерений.

На рис. 2 и 3 вертикальными прямыми 6 отмечены пересечения прямых, аппроксимирующих длинноволновые участки роста основных максимумов, с прямыми, аппроксимирующими участки спектра, предшествующие проявлению основных максимумов (по методике работы [9]). Они более приближены к прямым 4, чем 5. Но при невысоком разрешении спектров прямые 6 тоже существенно отстают от прямых 4. Методика аппроксимации, определяющая положения прямых 6, как показано в работе [9], позволяет с хорошей точностью определять температурные изменения E_g кремния и SiC. Такая точность при существенном различии положений прямых 4 и 6 объясняется тем, что указанное различие мало зависит от температуры. Таким образом, дифференциальный метод позволяет достичь большей точности по отношению к нахождению E_g из положений прямых 6 и тем более 5, по меньшей мере при не очень высоком разрешении спектральных приборов.

На рис. 5 представлены измеренный при 170 К спектр ЭЛ Si из работы [4], а также его производная. Пунк-

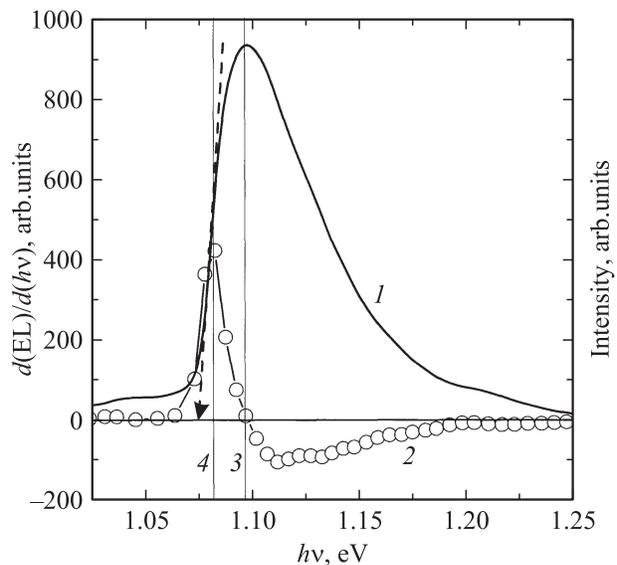


Рис. 5. 1 — измеренный при 170 К и опубликованный в [4] участок спектра краевой ЭЛ кремния. 2 — производная зависимости интенсивности ЭЛ (EL) от энергии квантов ($h\nu$) для кривой 1. 3 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. 4 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по результатам измерений поглощения в работе [7]. Пунктирная линия — аппроксимация спектра для нахождения $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике [3].

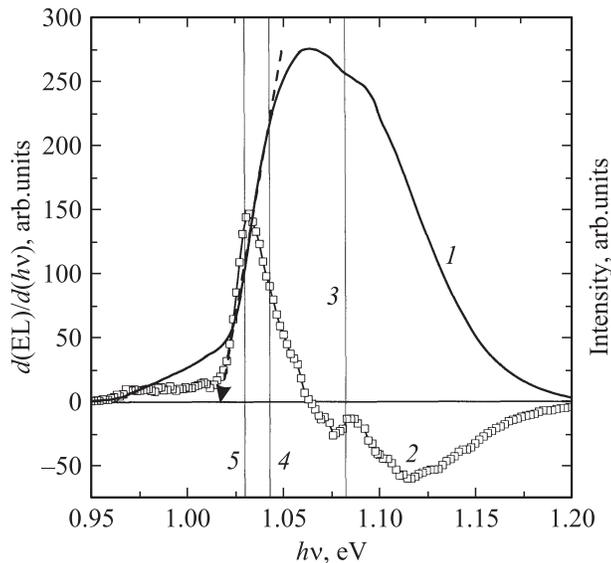


Рис. 6. 1 — измеренный при 300 К и опубликованный в [5] участок спектра краевой ЭЛ SiGe. 2 — производная зависимости интенсивности ЭЛ (EL) от энергии квантов ($h\nu$) для кривой 1. 3 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ex}$ по данным из работы [5]. 4 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph}$ по данным работы [5]. 5 — соответствует энергии кванта $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по данным работы [5]. Пунктирная линия — аппроксимация участка спектра для нахождения $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике [3].

тирная прямая показывает нахождение $E_g - E_{ph} - E_{ex}$ по методике работы [3]. Как видно, по анализу спектров при этой температуре можно сделать те же выводы, что и по анализу спектров, измеренных при 300 К. Полученные результаты указывают на хорошую точность определения в кремнии края поглощения для свободных экситонов по крайней мере при 300 и 170 К, полученную в работе [7].

Измеренный при 300 К спектр ЭЛ SiGe из работы [5], а также его производная представлены на рис. 6. Вертикальными прямыми обозначены энергии квантов, соответствующие краю поглощения при различных механизмах. Положения максимумов производной соответствуют определенным в [5] доминирующим механизмам излучательной рекомбинации в SiGe через свободные экситоны с передачей импульса фонону или атому примеси. Таким образом, и для твердого раствора SiGe дифференциальный метод анализа спектров краевой люминесценции позволяет с хорошей точностью определять край поглощения и, следовательно, ширину его запрещенной зоны. Как видно из рис. 6, метод определения E_g из работы [3] и в этом случае дает большую погрешность. Тонкие пленки SiGe часто формируют на монокристаллическом кремнии. При этом возникают значительные механические напряжения, приводящие к изменениям E_g [15,16]. Поэтому предложенный дифференциальный метод для SiGe может иметь еще большее значение, чем для Si.

4. Заключение

В работе для спектров краевой люминесценции монокристаллического кремния и твердого раствора SiGe, полученных различными авторами на различных экспериментальных установках и при различных условиях вывода излучения из образца, проведено сравнение положений максимумов производных спектров ЭЛ с фундаментальными характеристиками края поглощения, определенными с использованием спектров поглощения. Показано, что при комнатной температуре для этих полупроводников положение максимума производной с хорошей точностью соответствует краю поглощения с образованием свободных экситонов. Показано, что дифференциальный метод является наиболее точным по отношению к ранее известным люминесцентным методам определения ширины запрещенной зоны полупроводников, по меньшей мере при излучательной рекомбинации через свободные экситоны и при не очень высоком разрешении спектральных приборов. Метод также позволяет судить о доминирующем механизме излучательной рекомбинации, если известны E_g , E_{ph} и E_{ex} . Полученные результаты демонстрируют возможности дифференциального метода в основном по отношению к спектрам краевой люминесценции, обусловленной излучательной рекомбинацией свободных экситонов (в частности, для ряда непрямозонных полупроводников). Но можно предположить, что в дальнейшем этот метод получит развитие и для других видов спектров люминесценции.

Список литературы

- [1] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Т.М. Мельникова, S. Pizzini. ФТП, **37**, 756 (2003).
- [2] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, P.J. Reece, M. Gal. Nature, **412**, 805 (2001).
- [3] J.R. Haynes, M. Lax, W.F. Flood. J. Phys. Chem. Sol., **8**, 392 (1959).
- [4] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. ФТТ **46**, 44 (2004).
- [5] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Т.М. Мельникова, Н.В. Абросимов. ФТП, **39** (10), 1170 (2005).
- [6] Wai Lek Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homemood. Nature, **410**, 192 (2001).
- [7] W. Bludau, A. Onton, W. Heinke. J. Appl. Phys., **45**, 1846 (1974).
- [8] А.М. Емельянов. Письма ЖТФ, **30** (22), 75 (2004).
- [9] А.М. Емельянов. Письма ЖТФ, **35** (18), 80 (2009).
- [10] А.М. Emel'yanov, N.A. Sobolev, T.M. Mel'nikova, N.A. Abrosimov. Sol. St. Phenomena. **108–109**, 761 (2005).
- [11] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, Н.В. Абросимов, А.Н. Якименко. Тр. XVI Междунар. совещ. „Радиационная физика твердого тела“ (3–8 июля 2006, Севастополь) с. 490.
- [12] R.Z. Bachrach, O.G. Lorimog. Phys. Rev. B, **7** (2), 700 (1973).
- [13] Ю.М. Алтайский, С.Ф. Авраменко, О.А. Гусева, В.С. Киселев. ФТП, **13** (10), 1978 (1979).

- [14] Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. *Справочник по физике* (М., Наука, 1980) гл. II, с. 110.
- [15] D.J. Robbins, L.T. Canham, S.J. Barnett, A.D. Pitt, P. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **71** (3), 1407 (1992).
- [16] T. Stoica, L. Vescan, M. Goryll. *J. Appl. Phys.*, **83** (6), 3367 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

Differential method of luminescence spectra analysis in semiconductors

A.M. Emel'yanov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A method of luminescence spectra analysis in semiconductors, based on differentiation of spectra, is offered. Opportunities of the method are shown for a luminescence in the field of the absorption edge of Si singlecrystals and solid solution SiGe. The method surpasses on precision earlier known luminescent methods for definition of E_g for indirect band semiconductors and is practically tolerant to various requirements of radiation output from the sample.