

# Развитие дифференциального метода анализа спектров люминесценции полупроводников

© А.М. Емельянов<sup>†</sup>

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

(Получена 16 сентября 2014 г. Принята к печати 18 сентября 2014 г.)

Для ряда  $p^+ - n$ -структур, изготовленных из монокристаллического кремния по различным технологиям, измерены положения максимумов производных спектров электролюминесценции при комнатной температуре. Положения этих максимумов с хорошей точностью соответствовали краю фундаментального поглощения кремния с участием ТО-фононов и образованием свободных экситонов. Представленные результаты, в дополнение к ранее опубликованным данным, обосновывают высокую эффективность дифференциального метода анализа спектров люминесценции полупроводников.

## 1. Введение

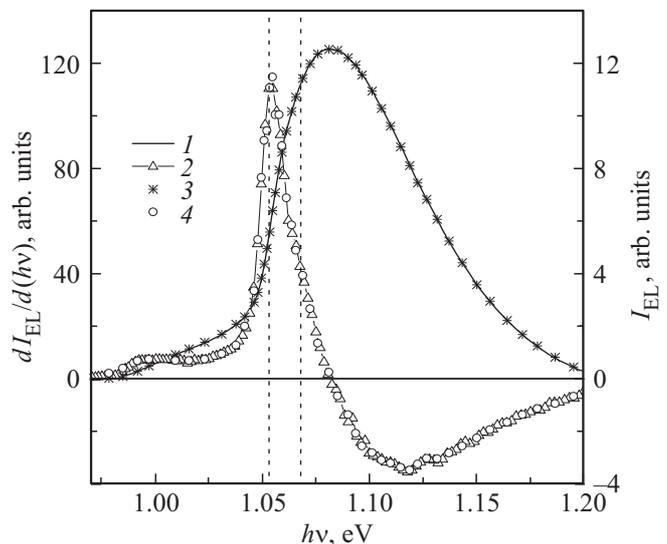
В работе [1] был предложен дифференциальный метод анализа спектров люминесценции полупроводников. На нескольких примерах для спектров краевой (около края фундаментального поглощения) люминесценции монокристаллического кремния ( $c$ -Si) и твердого раствора SiGe было показано, что энергии квантов, соответствующие максимумам производных спектров, с хорошей точностью соответствуют краям соответствующих спектров фундаментального поглощения и соответственно позволяют определять механизмы краевой люминесценции. К сожалению, в настоящее время не известны с необходимой точностью зависимости излучательного времени жизни свободных экситонов от их кинетической энергии для  $c$ -Si и SiGe. Поэтому, как было доказано в работе [1], о точности метода пока можно судить, только сравнивая для различных технологий и условий измерений спектров положения максимумов производных спектров краевой люминесценции этих полупроводников с экспериментально определенными краями фундаментального поглощения. Авторы публикации [2], по-видимому, сочли недостаточным количество и качество представленных в [1] доказательных примеров и утверждают, что дифференциальный метод, хотя и может быть использован в некоторых случаях, но имеет весьма ограниченные возможности применения, так как, по их мнению, на положение порога краевой люминесценции влияет очень много факторов.

Цель работы — подкрепить эффективность дифференциального метода [1] и достоверность полученных с его использованием выводов новыми данными и фактами.

## 2. Методика исследований

Все представленные в настоящей работе спектры измерялись при импульсном возбуждении электролюминесценции (ЭЛ), обеспечивающем предотвращение нагрева образцов (период следования импульсов 30 мс,

длительность не более 50 мкс). Спектры нормировались на спектральную функцию регистрирующего устройства. Разрешение спектральной аппаратуры составляло  $\sim 6$  нм. Авторы [2] утверждают, что результаты работы [1] лишены „какой-либо ценности“ вследствие использования в этой работе распечаток спектров, их сканирования и оцифровки („тройной компьютерной обработки“). С учетом этого заявления авторов [2] в настоящей работе представлены оригинальные (без „тройных компьютерных обработок“) спектры ЭЛ. Кроме того, далее описаны специальные исследования, доказывающие достоверность и достаточно высокую точность результатов, полученных и в [1] с использованием



**Рис. 1.** Оригинальный экспериментальный спектр краевой ЭЛ светодиода на основе  $c$ -Si (1), его производная (2), этот же спектр после его распечатки, сканирования и оцифровки (3), производная спектра 3 (4). Вертикальными штриховыми линиями отмечены определенные в [3] из спектров поглощения край экситонного поглощения с участием одиночных ТО-фононов (соответствует меньшей энергии квантов  $h\nu$ ) и край поглощения с участием одиночных ТО-фононов, но с образованием свободных носителей заряда.

<sup>†</sup> E-mail: Emelyanov@mail.ioffe.ru

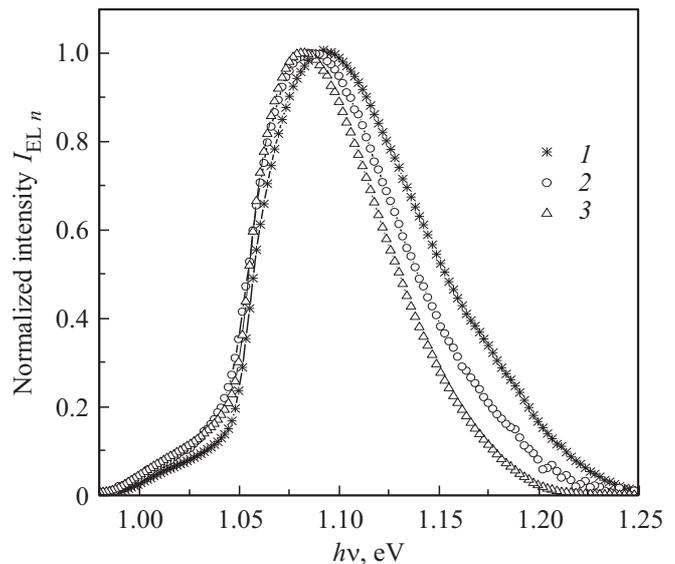
нескольких компьютерных обработок спектров краевой люминесценции. На рис. 1 (кривая 1) представлен оригинальный экспериментальный спектр краевой ЭЛ светодиода на основе *c*-Si,  $I_{EL}(h\nu)$ , и его производная,  $dI_{EL}/d(h\nu)$  (кривая 2). Этот спектр был распечатан, затем отсканирован и оцифрован с помощью тех же средств программного обеспечения и техники, которые использовались в работе [1]. Результат представлен зависимостью 3 на рис. 1, а производная этой зависимости — кривая 4 на рис. 1. Не только спектр, но и положение максимума производной после всех процедур изменились пренебрежимо мало, по крайней мере для целей определения механизмов краевой люминесценции в Si и SiGe. Например, положение максимума производной сдвинулось менее чем на 1 мэВ.

Определение концентраций свободных носителей в базах диодов проводилось на основании измерений прямых токов, эффективных времен жизни носителей заряда в базах диодов и геометрических размеров  $p^+ - n$ -переходов (как описано, например, в [4]).

### 3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Как отмечалось выше, доказательства эффективности дифференциального метода в [1] в основном были основаны на сравнении для изготовленных по разной технологии полупроводниковых структур положений максимумов производных спектров краевой люминесценции с краями поглощения, определенными ранее из измерений спектров поглощения *c*-Si и SiGe. Поэтому с учетом вышеизложенного наиболее важным и очевидным развитием дифференциального метода является проведение аналогичных исследований для большего круга технологий и условий получения спектров. Результаты таких работ и представлены далее.

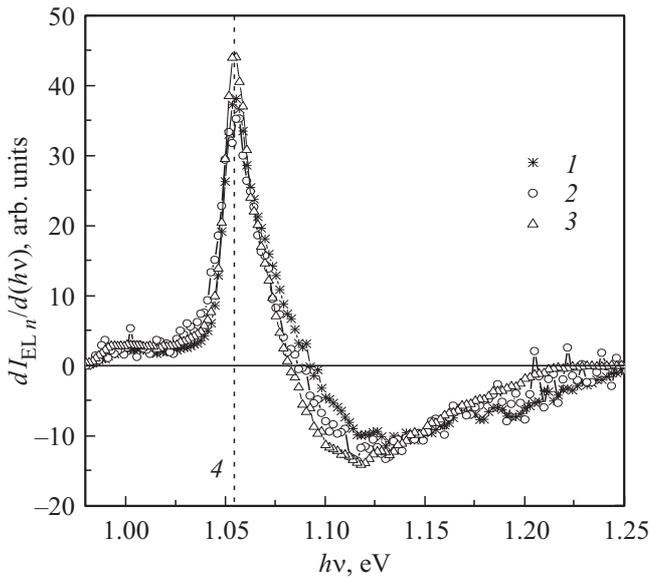
Во-первых, важно отметить, что, согласно результатам работ [5,6], нормированные на максимальную интенсивность ЭЛ спектры краевой люминесценции *c*-Si не зависят от концентрации инжектированных в базы диодов неосновных носителей вплоть до средних концентраций,  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Следовательно, энергия кванта  $h\nu$ , соответствующая максимуму производной спектра, и порог краевой ЭЛ не проявляют существенной концентрационной зависимости до указанных концентраций. При несколько больших (чем  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) концентрациях свободных носителей обычно не только начинает существенно изменяться ширина запрещенной зоны кремния, но и существование экситонов становится невозможным из-за того, что среднее расстояние между носителями заряда практически равно или меньше расстояния в экситонах (см., например, [7]). Предшествующие и представленные далее исследования механизмов краевой люминесценции проводились автором в отсутствие эффектов от таких высоких концентраций. Это легко



**Рис. 2.** Измеренные при 292 К и нормированные на максимальную интенсивность спектры краевой ЭЛ для светодиодов на основе *c*-Si, изготовленных по диффузионной (1), сплавной (2) и имплантационной с последующим отжигом (3) промышленным технологиям.

проверить по описанию экспериментов, представленному, например, в работе [8], в которой впервые была обоснована доминирующая роль экситонного механизма краевой излучательной рекомбинации в *c*-Si при комнатной температуре. Для создания столь высоких концентраций свободных носителей заряда (при которых становятся существенными концентрационные эффекты) требуются очень высокие плотности тока в  $p^+ - n$ - или  $n^+ - p$ -переходах. Например, при эффективных временах жизни неосновных носителей заряда  $\tau \approx 35 - 37 \text{ мкс}$ , согласно [6], требуется пропускать токи с плотностью  $> 2.5 \text{ кА/см}^2$ .

На рис. 2 приведены измеренные при 292 К и нормированные на максимальную интенсивность спектры краевой ЭЛ  $I_{ELn}(h\nu)$  для трех светодиодов на основе *c*-Si, изготовленных по диффузионной (кривая 1), сплавной (кривая 2) и имплантационной с последующим отжигом (кривая 3) промышленным технологиям. Все спектры измерялись при максимальных концентрациях инжектированных в базы неосновных носителей заряда  $(0.6 - 1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Как видно, эти спектры значительно различаются по положениям максимумов и по коротковолновым участкам спектра основного максимума. Это связано с различными условиями вывода излучения из баз диодов и соответственно его различным самопоглощением. Так, кривые 2 и 3 были получены при выводе излучения из краевых областей металлизированных сверху  $p^+ - n$ -переходов, а зависимость 1 — при выводе излучения из частично не металлизированной центральной части площади  $p^+ - n$ -перехода. Также можно отметить существенное отличие предшествующего порогу



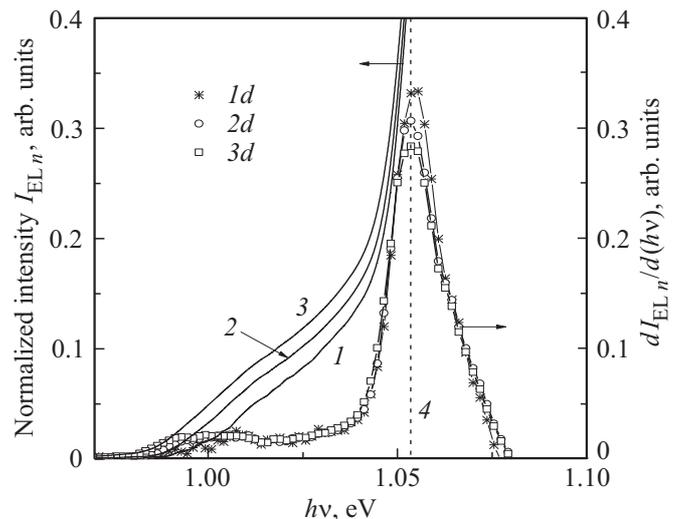
**Рис. 3.** Производные  $dI_{EL,n}/d(h\nu)$  представленных на рис. 2 нормированных спектров. Вертикальной прямой 4 отмечено положение края экситонного поглощения с участием одиночных ТО-фононов, определенное для этой температуры из спектров поглощения в работе [3]. (1–3) соответствуют номерам спектров на рис. 2.

основного максимума участка спектра для кривой 1 от таких участков кривых 2 и 3. На эти участки как раз и могут теоретически влиять хвосты плотности состояний и ловушки, о влиянии которых пишут в [2]. На рис. 3 приведены производные представленных на рис. 3 спектров (кривые 1–3) и отмеченное вертикальной прямой 4 положение края экситонного поглощения с участием одиночных поперечных оптических (ТО) фононов, определенное для этой температуры из спектров поглощения в работе [3]. Как видно, несмотря на значительное различие спектров, положения максимумов производных спектров ЭЛ для различных технологий различаются незначительно (различие не более 1 мэВ) и с аналогичной точностью соответствуют краю экситонного поглощения, определенному из спектров поглощения *c*-Si в работе [3]. Учитывая значительную энергию связи для экситонов в *c*-Si (14.7 мэВ), при такой точности наличие экситонного механизма излучательной рекомбинации и в этих структурах из представленных результатов экспериментов не вызывает сомнений.

По мнению авторов [2], особенно существенно отмеченное ими влияние на порог основного пика краевой люминесценции *c*-Si проявляется в исследованиях структур, полученных ионной имплантацией, которые, в частности, являются объектами изучения работ [9,10]. В работах [9,10] мы, действительно, исследовали краевую люминесценцию в  $p^+ - n$ -структурах, полученных с использованием ионной имплантации с последующим изохронным отжигом при различных температурах. На рис. 4 представлены измеренные при температуре

293 К длинноволновые участки нормированных спектров ЭЛ для трех светодиодов из работ [9,10], изготовленных на кремнии КЭФ-0.5 (кривые 1–3). Средняя концентрация свободных носителей в базах диодов различалась незначительно и равнялась  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Технология подробно описана в [9,10]. Структуры различались температурой ( $T_0$ ) изохронных отжигов после проведенных имплантаций. Как видно, спектры ЭЛ на этих участках существенно различаются. Возможно даже, это связано с некоторыми из причин, перечисленных авторами [2]. Однако, как видно из представленных на этом же рисунке производных спектров (кривые 1d–3d), различие в участках спектра, предшествующих порогу основного максимума, не влечет за собой существенного изменения положения максимума производной спектра (различие не превышает 1 мэВ). Вертикальной прямой 4 на рис. 4 отмечен измеренный в работе [3] край экситонного поглощения с участием одиночных ТО-фононов для использованной температуры измерения спектров. Как видно, и для исследованных разновидностей технологий наблюдается хорошее согласие положений максимумов производных с этим краем, что, несомненно, подтверждает модель экситонной ЭЛ и для этих структур.

Представленные результаты экспериментов еще раз, в дополнение к [1], показывают достаточно высокую точность дифференциального метода для определения края поглощения из спектров краевой люминесценции в структурах, изготовленных по различным современным технологиям, и соответственно для определения механизма краевой люминесценции *c*-Si и других полупроводников с не слишком малыми энергиями связи носителей в экситонах. К настоящему времени это доказано



**Рис. 4.** Измеренные при температуре 293 К длинноволновые участки нормированных спектров ЭЛ для трех светодиодов из работ [3,9] (1–3) и производные этих участков спектров (соответственно 1d–3d).  $T_0 = 700$  (1, 1d), 900 (2, 2d) и 1100°С (3, 3d). 4 — измеренный в работе [3] край экситонного поглощения с участием одиночных ТО-фононов.

публикациями по исследованиям четырех полученных по различным технологиям структур в работе [1], еще трех, описанных в [4,11,12], измерениями спектров ЭЛ точечного диода при трех величинах тока [6,13] и исследованиями шести различающихся по технологии структур в настоящей работе. Этого многообразия технологий и условий измерений (при отсутствии отрицательной статистики) вполне достаточно, чтобы считать практически несущественным влияние для кремниевых диодов различий обычных технологических факторов на положение максимума производной спектра краевой люминесценции *c*-Si (при не слишком высоких концентрациях свободных носителей заряда) и объявить абсолютно неверным утверждение авторов [2], что дифференциальный метод, хотя и может быть использован в некоторых случаях, но имеет весьма ограниченные возможности применения.

Краевая люминесценция и краевое поглощение в полупроводниках суть обратные эффекты. Следовательно, перечисленные в [2] факторы в такой же степени могут влиять и на определение края фундаментального поглощения, измерения которого используются, в частности, при определении ширины запрещенной зоны полупроводников. При измерениях ширины запрещенной зоны для полупроводников из спектров поглощения исследователи давно научились избегать неконтролируемых влияний различных факторов. Как следует из вышеизложенного, все действительно существенные факторы влияния на порог краевой люминесценции (прежде всего концентрационные эффекты, возможный разогрев образцов током) были учтены автором и при исследованиях спектров краевой люминесценции *c*-Si. Поэтому о механизме краевой люминесценции *c*-Si из публикаций автора можно судить с такой же достоверностью, как о ширине запрещенной зоны *c*-Si, определенной из спектра поглощения.

#### 4. Заключение

В работе представлены новые данные и результаты экспериментов, подтверждающие эффективность дифференциального метода анализа спектров краевой люминесценции полупроводников, правильность разработанных автором модельных представлений о доминирующей роли экситонного механизма краевой излучательной рекомбинации в *c*-Si при комнатной температуре.

#### Список литературы

- [1] А.М. Емельянов. ФТП, **44**, 1170 (2010).
- [2] Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, Р.В. Кузьмин, А.М. Маляренко, В.А. Машков. ФТП, **47**, 1530 (2013).
- [3] W. Bludau, A. Onton, W. Heinke. J. Appl. Phys., **45**, 1846 (1974).
- [4] А.М. Емельянов. ФТП, **48**, 190 (2014).
- [5] Th. Dittrich, V.Yu. Timoshenko, J. Rappich, L. Tsybesky. J. Appl. Phys., **90**, 2310 (2001).
- [6] А.М. Емельянов, В.В. Забродский, Н.В. Забродская, Н.А. Соболев, В.Л. Суханов. ФТП, **40**, 882 (2006).
- [7] А.М. Емельянов. ФТП, **51**, 231 (2009).
- [8] А.М. Емельянов. Письма ЖТФ, **30** (22), 75 (2004).
- [9] А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. ФТП, **46**, 44 (2004).
- [10] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, В.И. Вдовин. ФТП, **46**, 39 (2004).
- [11] А.М. Емельянов. ФТП, **45**, 823 (2011).
- [12] А.М. Emel'yanov. In: *High-Efficiency solar cells. Physics materials, and devices*, ed. by X. Wang, Z.M. Wang. (Springer International Publishing, Switzerland, 2014) p. 59.
- [13] А.М. Емельянов. ФТП, **47**, 112 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Development of the differential method of analysis of the luminescence spectra of semiconductors

A.M. Emel'yanov

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

**Abstract** For a number of  $p^+ - n$  structures made on the base of monocrystalline silicon using different technologies, positions of maxima of electroluminescence spectra derivatives are measured at room temperature. The positions of these peaks with good accuracy correspond to the fundamental absorption edge in silicon with participation of TO phonons and formation of free excitons. The submitted results in addition to the previously published data justify the high efficiency of the differential method of analysis of the luminescence spectra of semiconductors.