

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\alpha$ -SiC(6H)

М. П. Лисица, Ю. С. Краснов, В. Ф. Романенко,  
М. Б. Рейфман и О. Т. Сергеев

Низкотемпературная (20° К) фотолюминесценция (ФЛ) монокристаллов  $\alpha$ -SiC(6H), легированных азотом и алюминием, характеризуется наличием двух серий полос излучения, обусловленных рекомбинацией внутри донорно-акцепторной пары. Показано, что нейтральный азот не является центром излучательной рекомбинации в таких кристаллах.

### Введение

В связи с созданием на основе карбида кремния низковольтных электролюминесцентных источников света представляют несомненный интерес исследования спектров ФЛ исходных монокристаллов. Они позволяют не только выяснить природу рекомбинационного излучения, но и производить эффективный отбор образцов для изготовления светодиодов. Такими образцами являются гексагональные монокристаллы  $\alpha$ -SiC(6H) *n*-типа, легированные в процессе выращивания азотом. Для них характерна оранжевая (1.8 эв) и голубая (2.63 эв) полосы ФЛ, причем охватывающая спектральный интервал от 2.3 до 3 эв голубая ФЛ наблюдается лишь при достаточно низких температурах.

Известно, что сильная компенсация алюминием приводит к увеличению интенсивности голубого излучения и прежде всего в максимумах при 2.74, 2.63, 2.53 эв [1, 2]. По мнению авторов [1, 2], этим полосам соответствуют электронные переходы на три акцепторных уровня глубиной 0.28, 0.39 и 0.49 эв. Излучение с максимумами при 2.86, 2.79, 2.67 эв объясняется рекомбинацией на донорных уровнях азота [1].

Нами, однако, установлено, что в спектрах, легированных азотом монокристаллов, полосы 2.79 и 2.67 эв могут наблюдаться независимо от наличия полосы 2.86 эв.

Одинаковые изменения полос 2.79, 2.74, 2.67, 2.63, 2.56 и 2.53 эв с изменением интенсивности возбуждения, в спектрах послесвечения и под действием инфракрасной (ИК) подсветки могут указывать на идентичность механизмов их образования.

Трудно объяснить рекомбинацией на донорных уровнях азота излучение с максимумом при 2.86 эв. Действие ИК подсветки приводит, например, практически к полному гашению этой полосы. В то же время сигнал ЭПР от примесного азота, а следовательно, и заполнение азотных центров электронами, существенно не изменяется.<sup>1</sup> Таким образом, для выяснения природы голубого свечения  $\alpha$ -SiC(6H) требуются дополнительные исследования.

<sup>1</sup> В нашем случае сигнал ЭПР гораздо более чувствителен к изменению концентрации азота, чем фотолюминесценция.

Ниже приведены данные о низкотемпературной ФЛ образцов  $n$ -типа, легированных азотом ( $N_a = 5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), и образцов  $p$ -типа, легированных алюминием ( $N_a = 5 \cdot 10^{17} - 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Тип проводимости устанавливался по знаку термоэдс.

Измерения выполнены на спектрографе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1. Образцы погружались в жидкий водород. Люминесценция возбуждалась лампой ДРШ-1000 через фильтр УФС-2 и тепловой фильтр из водного раствора  $\text{CuSO}_4$ . Интенсивность возбуждения варьировалась апертурными диафрагмами. Спектр в послесвечении выделен с помощью простого фосфороскопа. ИК подсветка осуществлялась лампой накаливания через фильтр ИКС-3.

### Экспериментальные результаты

Кристаллы  $p$ -типа, легированные алюминием. Типичный спектр таких кристаллов представлен на рис. 1, а (кривая 1). В нем наблюдаются максимумы 2.78, 2.73, 2.67, 2.63, 2.56, 2.52, 2.40 эв, которые при уменьшении интенсивности возбуждающего света

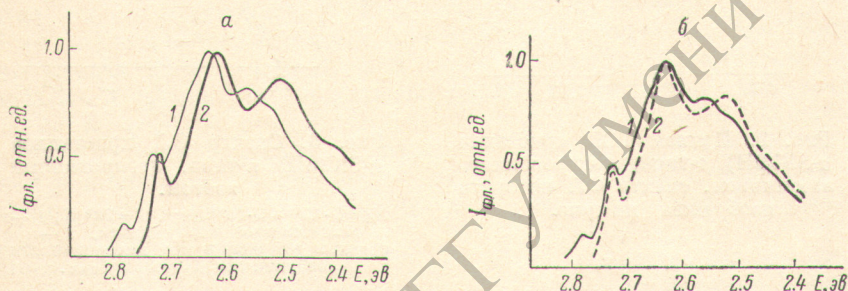


Рис. 1. Спектр ФЛ кристаллов  $\alpha$ -SiC(6H)  $p$ -типа, легированных алюминием ( $N_a = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

а —  $T = 20^\circ \text{ K}$ : 1 — стационарное возбуждение светом интенсивности  $I_{\text{max}}$ , 2 — интенсивность возбуждения  $I = 0.004 I_{\text{max}}$ ; б: 1 — 20, 2 —  $40^\circ \text{ K}$ .

смещаются в область меньших энергий. Вместе с тем уменьшаются и интенсивности всех полос. Особенно резкое уменьшение наблюдается для максимумов 2.78, 2.67 и 2.56 эв; при  $I = 0.004 I_{\text{max}}$  ( $I_{\text{max}}$  — максимальная интенсивность возбуждающего света) последние совершенно исчезают (кривая 2).

Аналогичное смещение максимумов наблюдается в спектре послесвечения, полученном через  $10^{-3}$  сек. после прекращения возбуждения.

Повышение температуры кристалла сопровождается уменьшением интенсивности излучения во всем спектре. Наиболее сильно гаснут максимумы 2.78, 2.67 и 2.56 эв, которые уже при  $40^\circ \text{ K}$  становятся незаметными (рис. 1, б, кривые 1, 2).

Выше  $77^\circ \text{ K}$  происходит уширение полос и изменение относительных интенсивностей различных частей спектра голубой ФЛ. Максимум 2.73 эв гаснет гораздо быстрее, чем длинноволновая часть спектра. Аналогичное перераспределение энергии излучения имеет место и при уменьшении интенсивности возбуждающего света.

Анализ спектров позволил установить, что при  $77^\circ \text{ K}$  полосы 2.73, 2.63 и 2.52 эв всегда наблюдаются одновременно и отношение их интенсивностей для разных кристаллов оказывается практически одинаковым. На этом основании рассматриваемый триплет можно отнести к отдельной группе полос, которую мы назовем серией 1, в то время как максимумы 2.78, 2.67 и 2.56 эв можно объединить в серию 2.

В высокотемпературной части кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) этих же образцов проявляются три интенсивных максимума, связанных с акцепторными уровнями алюминия (рис. 2).

Кристаллы, легированные азотом. Исследования показали, что наиболее чистые кристаллы с концентрацией азота  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  имеют, как правило, две полосы излучения — голубую (2.8—2.4 эв) и оранжевую (1.8 эв). Последняя почти на порядок интенсивнее первой. С повышением концентрации азота интенсивность голубого свечения растет, хотя непосредственного участия в соответствующих переходах азот не принимает. Максимальная интенсивность голубой полосы отвечает концентрациям азота порядка  $5 \cdot 10^{17}$ — $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Установить

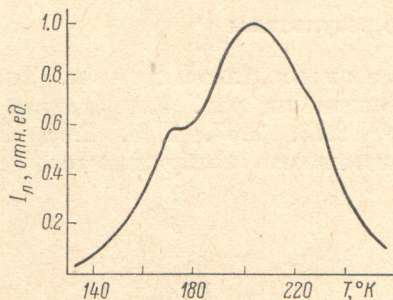


Рис. 2. Кривая ТСЛ кристалла  $\alpha\text{-SiC}(6\text{H})$  *p*-типа, легированного алюминием, спектр ФЛ которого изображен на рис. 1.

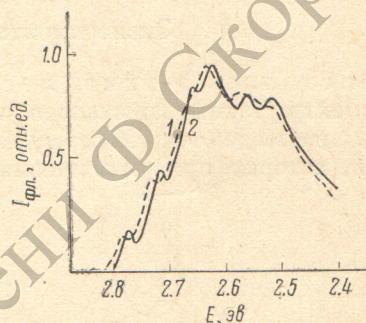


Рис. 3. Спектр ФЛ кристаллов  $\alpha\text{-SiC}(6\text{H})$  *n*-типа, легированных азотом.

$N_d = 5 \cdot 10^{16}$ — $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 20^\circ \text{ K}$ ; 1 — стационарное возбуждение, 2 — спектры излучения при интенсивности возбуждения  $I = 0.004 I_{\text{max}}$ .

какую-либо закономерность в изменении распределения интенсивности полос 2.78 и 2.67 эв, подобную описанной в работе [2], нам не удалось.

На рис. 3 (кривая 1) представлен спектр ФЛ образцов *n*-типа, легированных азотом, при  $20^\circ \text{ K}$ . Легко видеть, что он состоит из серий 1 и 2. Кривая 2 этого же рисунка относится к спектру, снятому при интенсивности возбуждающего света, равной  $0.004 I_{\text{max}}$ .

Несмотря на общность структуры, поведение спектров кристаллов, легированных азотом, существенно отличается от такового спектров кристаллов, легированных алюминием. В спектре послесвечения, а также при ослаблении интенсивности возбуждения наблюдаются те же максимумы, что и при стационарном возбуждении, только смещенные в сторону меньших энергий. При повышении температуры до  $77^\circ \text{ K}$  и дальше интенсивность излучения уменьшается во всех полосах примерно одинаково. Полное тушение спектров, представленных на рис. 1, 3, наступает при  $140^\circ \text{ K}$ .

В высокоэнергетической части спектров ФЛ кристаллов с концентрацией доноров  $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при низких температурах появляются полосы с максимумами 2.86 и 2.85 эв. Вклад их в общую интенсивность незначителен, а в ряде случаев они вообще не наблюдаются. С уменьшением интенсивности возбуждения эти полосы не смещаются, их интенсивность уменьшается, однако, в меньшей степени, чем для голубой ФЛ.

#### Обсуждение результатов

Поскольку описанные спектры наблюдаются в послесвечении, экзотонный механизм их образования (серии 1 и 2) исключается. Положение максимумов (кроме полос 2.86 и 2.85 эв) зависит от интенсивности

возбуждения и времени задержки регистрации спектров в послесвечении. Эти особенности служат признаком переходов внутри донорно-акцепторной пары.

В работе [1] было показано, что максимумы 2.73, 2.63 и 2.53 эв. растут с концентрацией алюминия и отвечают переходам электрона на акцепторные уровни глубиной залегания 0.28, 0.39 и 0.49 эв. Проведенные нами температурные исследования показали, что в кристаллах *n*- и *p*-типа тушение этих полос начинается уже при 20° К. Температура, при которой наблюдается полное гашение (140° К) заведомо недостаточна для термического опустошения акцепторных уровней. Такое поведение полос можно объяснить, предположив, что рекомбинация электронов с дырками, локализованными на акцепторных уровнях, происходит через промежуточный донорный уровень. Тогда механизм тушения при столь низких температурах можно связать с термическим опустошением этого донорного уровня. Нам представляется маловероятным, чтобы наличие предполагаемого уровня было связано с возбужденным состоянием центров рекомбинации, общим для всех невозбужденных акцепторных уровней. Вероятнее всего, таким промежуточным уровнем является донорный уровень глубиной 0.05—0.06 эв.

Как уже упоминалось выше, излучение в полосах 2.78, 2.67 и 2.56 эв подчиняется основным признакам, характерным для рекомбинации внутри донорно-акцепторной пары. Учитывая тот факт, что в кристаллах *n*- и *p*-типа эти полосы начинают гаснуть при температурах выше 20° К, следует предположить, что один из уровней, образующих донорно-акцепторную пару, является мелким. Следовательно, межпримесная рекомбинация может отвечать одному из двух следующих образований: мелкий донор — глубокий акцептор или мелкий акцептор — глубокий донор.

Поскольку максимумы 2.78, 2.67, 2.56 эв наблюдаются всегда одновременно, их происхождение должно быть связано с одной примесью акцепторного и одной примесью донорного типа. Ответ на вопрос о природе мелкого уровня дают исследования влияния ИК подсветки на поведение полос обеих серий. При стационарном ультрафиолетовом возбуждении некоторых кристаллов в момент подсветки сначала наблюдается вспышка в сериях 1 и 2, а затем интенсивность излучения уменьшается до уровня более низкого, чем в отсутствие подсветки. У некоторых кристаллов подобная вспышка не зарегистрирована, а наблюдалось только тушение свечения. Полосы 2.86 и 2.85 эв под действием ИК подсветки не дают вспышки, хотя гасятся полностью.

Наличие вспышки связано с освобождением электронов с уровней прилипания, локализованных затем на донорных уровнях, участвующих в излучении серий 1 и 2. Последнее утверждение подтверждается исследованиями термического поведения вспышки. Оказалось, что под действием ИК подсветки вспышка исчезает при температуре, соответствующей термическому опустошению уровня азота. Наличие тушения связано, очевидно, с освобождением электронов и дырок, образующих донорно-акцепторные пары.

Как показали опыты, вспышка наблюдается всегда одновременно в сериях 1 и 2. А это значит, что она связана с освобождением одних и тех же носителей, а именно электронов.

Исследованиями ТСЛ в температурном интервале 20—80° К установлено наличие в  $\alpha$ -SiC(6H) мелких уровней глубиной залегания 0.03, 0.06 и 0.11 эв. Возможно, что один из них, например уровень 0.06 эв, и является промежуточным уровнем рекомбинации, сопровождающейся излучением в серии 1.

Тот факт, что в кристаллах *p*-типа серии 1 и 2 ведут себя по-разному при нагревании, свидетельствует о наличии двух мелких уров-

ней, каждый из которых связан со своей серией. Более раннее тушение серии 2 по сравнению с серией 1 свидетельствует о том, что донорный уровень, принимающий участие в образовании серии 2, является более мелким. Нам не известна другая примесь, которая служила бы хорошим активатором люминесценции  $\alpha$ -SiC(6H) в голубой части спектра. Поэтому приходится констатировать, что излучение в серии 2 связано с рекомбинацией дырок, локализованных на уровнях алюминия с электронами, находящимися на донорном уровне 0.01 эв (рис. 4).

Хотя в спектре ТСЛ кристаллов, легированных алюминием, наблюдается три пика, однако, строго говоря, они могут принадлежать разным примесям. Поэтому вопрос о количестве уровней, которые образует алюминий в запрещенной зоне  $\alpha$ -SiC(6H), можно считать открытым. Вместе с тем данные ЭПР [4] для кристаллов, легированных бором, указывают на наличие трех неэквивалентных положений бора в решетке  $\alpha$ -SiC(6H). Поэтому весьма вероятно, что алюминий также может находиться в трех неэквивалентных положениях в решетке и создавать три уровня в запрещенной зоне. Тем не менее не исключена и электронно-колебательная природа полос серий 1 и 2 (фонные повторения).

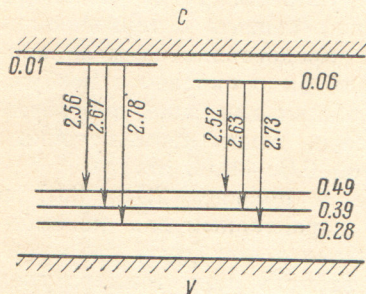


Рис. 4. Энергетическая схема излучательных переходов в  $\alpha$ -SiC(6H).

Исходя из величины смещения максимумов 2.78 и 2.73 эв при стационарном возбуждении и наблюдении спектров в послесвечении, можно подсчитать среднее расстояние между донором и акцептором. Если в послесвечении излучают пары с бесконечно большим расстоянием, энергию взаимодействия электрона, захваченного донором, и дырки, находящейся на акцепторе, можно положить равной нулю, т. е.  $\Delta = \frac{e^2}{\epsilon r} = 0$ . Здесь  $r$  — расстояние между донором и акцептором,  $\epsilon$  — статистическая диэлектрическая постоянная. В нашем случае оказалось, что величина смещения равна 0.01 эв. Согласно данным работы [3],  $\epsilon = 10.0$ . При этих параметрах  $r = 150 \text{ \AA}$ . Такая модель центров свечения позволяет механизм излучения в сериях 1 и 2 представить следующим образом.

Рассмотрим кристалл  $p$ -типа, у которого  $N_a > N_d$  и мелкие донорные уровни свободны от электронов. При облучении ультрафиолетом часть электронов валентной зоны локализуется на уровнях 0.01 и 0.06 эв. Большая часть электронов локализуется на уровне 0.06 эв, как на более глубоком. Именно поэтому люминесценция в кристаллах  $n$ - и  $p$ -типа в полосе 2.73 эв всегда интенсивнее, чем в полосе 2.78 эв. Если скорость рекомбинации с уровня 0.06 эв больше, чем с уровня 0.01 эв, то при уменьшении интенсивности возбуждающего света серия 2 будет быстро гаснуть. Электрон, сидящий на уровне 0.01 эв при малых скоростях рекомбинации, может успеть перейти на уровень 0.06 эв, поддерживая высокую степень его заполнения, либо, оказавшись в зоне проводимости, рекомбинировать с дыркой по другим каналам. Поэтому при повышении температуры серия 2 исчезает раньше.

В кристаллах  $n$ -типа, частично скомпенсированных добавкой алюминия, уровни 0.01 и 0.06 эв при температурах выше 80° K будут частично заполнены. Поэтому излучение в сериях 1 и 2 исчезает при более высоких температурах, чем в кристаллах  $p$ -типа. Наличие большого числа равновесных электронов на донорных уровнях азота

глубиной 0.17 эв поддерживает люминесценцию при высоких температурах.

С наличием электронов на уровнях прилипания связаны также послесвечения в сериях 1 и 2. После термического опустошения азотных уровней послесвечение в этих сериях исчезает.

Как уже отмечалось, в коротковолновой части спектра ФЛ кристаллов  $n$ -типа, легированных азотом, наблюдаются полосы 2.86 и 2.85 эв. Эти полосы имеют ширину, значительно превышающую  $kT$ , при уменьшении интенсивности возбуждения они не смещаются. Все это дает основание утверждать, что их происхождение связано с рекомбинацией электрона со свободной дыркой. В работе [2] происхождение полосы 2.86 эв связывается с уровнем азота 0.17 эв. Однако в этом случае для объяснения гашения ФЛ в полосах 2.86 и 2.85 эв необходимо предположить полную ионизацию азотных центров ИК-подсветкой. Учитывая, что концентрация электронов на азотных центрах достигала значения  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , такое опустошение следует признать маловероятным. Кроме того, данными ЭПР прямо установлено, что действие ИК-подсветки не влияет существенно на заполнение азотных центров. Таким образом, излучение в полосах 2.86 и 2.85 эв, по-видимому, не связано с рекомбинацией на донорных уровнях азота, а обусловлено рекомбинацией на уровне 0.11 эв с испусканием продольного оптического фонона. Структура в излучении этой полосы может быть связана с дублетным характером уровня 0.11 эв.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить И. М. Зарицкого и И. Н. Гейфмана за измерение спектров ЭПР.

#### Литература

- [1] И. С. Горбань, Ю. А. Маразуев, Ю. М. Сулейманов. ФТП, 1, 612, 1967.
- [2] Е. Е. Букке, Л. А. Виокуров, И. С. Горбань, А. Ф. Гуменюк, Ю. М. Сулейманов, М. В. Фок. ФТП, 1, 1400, 1967.
- [3] D. Hofman, J. A. Lely, J. Vogler. Physica, 23, 236, 1957.
- [4] H. N. Woodbery, G. W. Ludwig. Phys. Rev., 124, 1083, 1961.

Поступило в Редакцию 19 мая 1969 г.