

ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ α -SiC(6H) ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

М. П. Лисица и В. Ф. Романенко

Показано, что при изменении температуры и интенсивности возбуждения в спектре излучения α -SiC (6H) *n*-типа с концентрацией азота порядка 10^{17} см⁻³ при температуре 4.2° К могут быть обнаружены два типа спектров «краевой» люминесценции. Первый имеет линейчатую структуру, которая переходит в непрерывную полосу излучения, а второй состоит из широких перекрывающихся полос. Предполагается, что линейчатая структура связана с внутрицентровыми переходами и их комбинациями с решеточными колебаниями. Второй спектр связан с рекомбинацией внутри донор-акцепторных пар,

В настоящее время принято считать [1-3], что в компенсированных кристаллах α -SiC (6H) с концентрацией азота порядка 10^{17} см⁻³ при низких температурах наблюдается спектр излучения, связанный с рекомбинацией экситонов, локализованных на ионизированных атомах азота. Этот спектр известен в литературе как спектр трехчастичного экситонно-примесного комплекса. Он состоит из линейчатой структуры и широкой полосы с максимумом 2.42 эв.

В работах [3, 4] высказано предположение, что при увеличении концентрации азота (начиная с 10^{18} см⁻³, когда взаимодействием между примесными атомами пренебречь нельзя) происходит превращение линейчатого спектра в полосу, состоящую из нескольких широких компонент с главным максимумом 2.63 эв. Однако авторы не приводят убедительных аргументов в пользу такого предположения.

С целью дальнейшего выяснения природы линейчатого спектра и его связи с упомянутой полосой нами предприняты детальные исследования особенностей этих областей спектра в температурном интервале 4.2–150° К при различных интенсивностях возбуждающего УФ излучения.

В качестве объектов исследования использованы монокристаллы α -SiC (6H). *n*- и *p*-тип проводимости создавался путем легирования соответственно азотом и алюминием в процессе выращивания. Концентрация азота составляла в образцах *n*-типа $5 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³, а концентрация алюминия в образцах *p*-типа составляла $5 \cdot 10^{16}$ – $8 \cdot 10^{18}$ см⁻³. (Кристаллы *n*-типа алюминием специально не легировались, хотя он мог попадать в решетку неконтролируемым образом).

Исследовались также кристаллы *n*-типа, специально легированные в процессе выращивания не только азотом, но и алюминием с концентрацией азота порядка 10^{17} см⁻³.

Методика эксперимента описана в работе [5].

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведен спектр кристаллов при 4.2° К, описанный ранее в [2, 4] и известный как спектр трехчастичного азотно-экситонного комплекса. Наши измерения показали, что наибольшую интенсивность этот спектр имеет в образцах *n*-типа или со смешанным типом проводимости.

В спектре можно выделить три серии, начальные компоненты которых расположены при 2.862 эв (серия *A*), 2.821 эв (серия *B*) и 2.787 эв (серия *C*). Они представляют собой дублеты, отвечающие чисто электронным переходам. Расстояние между компонентами дублетов составляет соответственно 1, 1.5 и 2 мэв. Каждой серии можно приписать ряд максимумов, рассматривающихся как фононные повторения линий *A*, *B* и *C*. Энергии фононов, образующих серию однофононных линий, составляют 23, 27, 90, 107, 117, 123 мэв.¹ Перекрываясь, одно- и многофононные повторения трех серий дают сплошную полосу с максимумом 2.42 эв.

Локальному колебанию с энергией 90 мэв во всех случаях отвечают дублетные линии с полушириной порядка 10^{-4} эв. Величина расщепления практически совпадает с таковой для головных линий.

В исследуемом спектре обнаружена линия с максимумом 2.680 эв, полуширина которой также составляет 10^{-4} эв. Если ее приписать комбинации электронного перехода с локальным колебанием энергии 90 мэв,

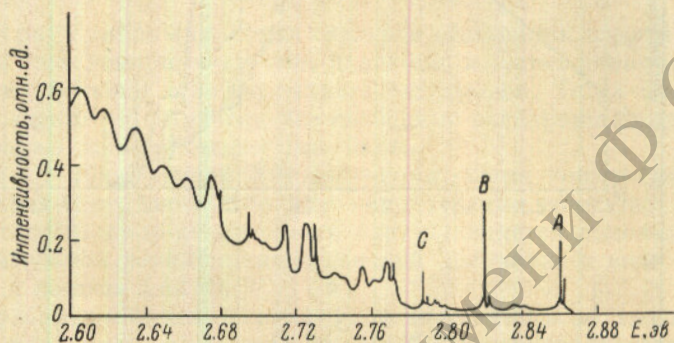


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции монокристаллов αSiC (6H) *n*-типа. $N=5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

то следующие за ней максимумы будут отвечать энергиям фононов 94, 107, 117, 123 мэв. Хотя бесфононная линия не видна, указанную группу можно объединить в отдельную серию и связать с центром, свойства которого подобны свойствам центров, излучающих серии *A*, *B* и *C*.

Вопрос о происхождении остальных максимумов, наблюдаемых при меньших энергиях, остается открытым.

Повышение температуры от 4.2° K сопровождается падением интенсивности свечения, причем более быстрое гашение характерно для головных линий и их однофононных повторений. Главные линии серий *C* и *B* гаснут соответственно при 90 и 95° K , а серия *A* и полоса 2.42 эв — соответственно при 100 и 140° K .

Аналогичным образом действует уменьшение интенсивности возбуждающего света. Если последнюю понизить до 0.05 от максимально использованного значения, то интенсивность линий *B* и *C* падает в 4 раза, а линии *A* только в 2 раза. Поэтому при слабом уровне возбуждения серии *B* и *C* практически отсутствуют и в спектре излучения наблюдаются только линии *A*, A_{90} , A_{94} , A_{107} мэв и широкий максимум при 2.42 эв.

Увеличение концентрации азота до $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, максимальный в наших условиях уровень возбуждения и низкая температура (4.2° K) приводят к спектру, представленному на рис. 2. Сравнение кривой 1 со спектром, приведенным на рис. 1, показывает, что в первом случае фон непрерывного излучения в области 2.86—2.70 эв выше. При концентрации азота $(5-6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ интенсивность излучения в полосе 2.63 эв становится настолько большой, что из всего линейчатого спектра наблюдается только линия *A*.

¹ Серия *C* является неполной, так как в ней отсутствуют повторения с энергиями фононов 94 и 107 мэв.

Изменение спектра в таких образцах с температурой и интенсивностью возбуждающего света происходит иначе, чем описано выше. В данном случае, как и раньше, повышение температуры сопровождается гашением всего спектра, однако с тем отличием, что упомянутые линии оказываются расположенными на фоне, состоящем из широких перекрывающихся максимумов (рис. 2, а, кривые 2, 3).

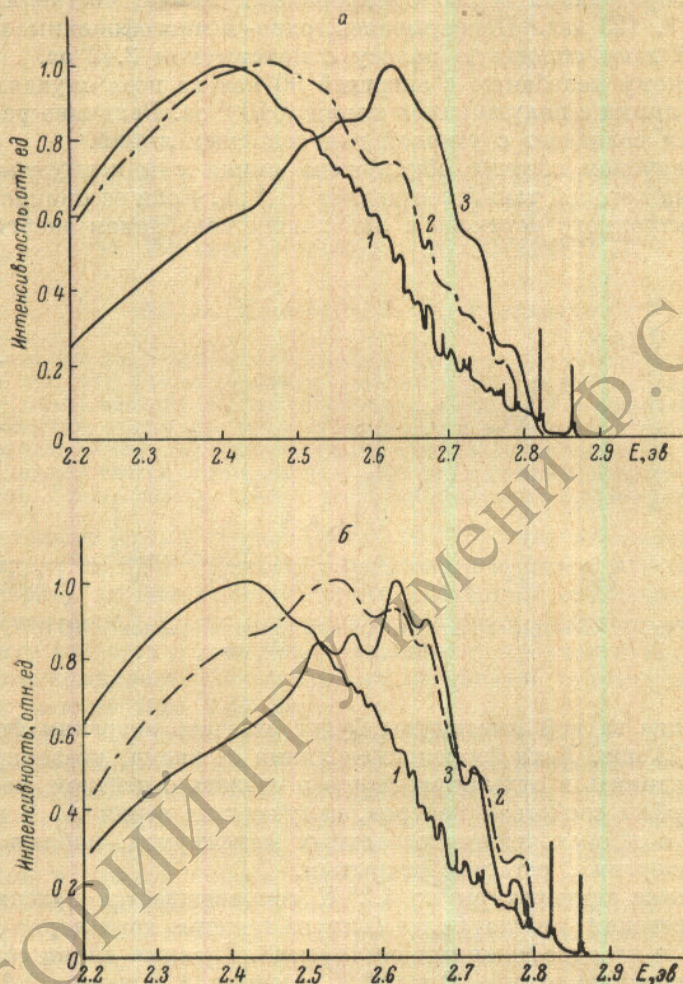


Рис. 2. Спектры флуоресценции монокристаллов αSiC (6H) n -типа, $N=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

а — зависимость от температуры; T , °К: 1 — 4.2, 2 — 40, 3 — 77; б — зависимость от интенсивности возбуждающего света при температуре 4.2° К: 1 — I_{max} , 2 — $I=0.05 I_{\text{max}}$, 3 — $I=0.001 I_{\text{max}}$.

Новый спектр, сдвинутый в длиноволновую область, проявляется и при 4.2° К, если интенсивность возбуждающего света невелика (рис. 2, б). Таким образом, на соотношение интенсивностей линейчатого спектра и полосы 2.63 эв влияет концентрация азота, температура и интенсивность возбуждающего света. В кристаллах p -типа, легированных алюминием, линейчатый спектр отсутствует.

Обсуждение результатов

Изменение интенсивности возбуждения и температуры не приводит к появлению новых особенностей в спектре кристаллов n -типа со сравнительно низкой концентрацией азота (рис. 1). По-видимому, при низкой

температуре они имеют только один канал излучательной рекомбинации.²

Из полученных ранее [5] результатов следует, что излучение с максимумом 2.63 эв связано с рекомбинацией внутри донор-акцепторных пар, причем акцепторной примесью является алюминий. Донорные примеси неизвестного происхождения создают уровни глубиной залегания 0.01 и 0.06 эв.

В кристаллах *n*-типа при малой концентрации алюминия и низких температурах с увеличением интенсивности возбуждения излучение донор-акцепторных пар насыщается, а интенсивность линейчатого спектра и «зеленой» полосы продолжает расти так, что при сильном возбуждении наблюдается только линейчатый спектр и полоса 2.42 эв (кривая 1 на рис. 2, б). Однако спектры послесвечения через 10^{-3} сек. после прекращения возбуждения обнаруживают максимум 2.63 эв, поскольку линейчатый спектр и полоса 2.42 эв гаснут значительно быстрее, чем голубая полоса.

Поведение двух типов «краевых» спектров становится понятным, если предположить, что донорные уровни, входящие в состав донор-акцепторных пар, имеют большое сечение захвата электронов. Тогда при слабом уровне возбуждения практически все свободные электроны будут рекомбинировать через донор-акцепторные пары.

При сильно возбуждающем УФ излучении, когда концентрация свободных электронов становится больше концентрации донорных уровней, входящих в состав донор-акцепторных пар, появляется дополнительный канал излучательной рекомбинации, дающий излучение в виде линейчатого спектра и полосы 2.42 эв.

Таким образом, увеличение содержания алюминия и других примесей в кристалле приводит к уменьшению выхода линейчатого излучения и в полосе 2.42 эв из-за появления дополнительного канала излучательной рекомбинации.

Если концентрация алюминия настолько велика, что образец преобладает *p*-проводимость, линейчатый спектр совсем отсутствует и при 4.2° К наблюдается спектр с распределением, представленным на кривой 3 на рис. 2, а. То же самое имеет место для кристаллов *p*-типа, легированных бором.

В работах [2, 3] появление линий и полосы 2.42 эв приписывалось рекомбинации экситонов на ионизированных атомах азота. Поскольку азот является трудно извлекаемой примесью, спектр экситонно-примесного комплекса должен быть наиболее типичным для компенсированных образцов с концентрацией азота порядка $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Однако исследование кристаллов *n*-типа, легированных алюминием, показало, что типичным для них является излучение в «голубой» полосе с максимумом 2.63 эв. Как уже указывалось выше, такое излучение характерно для кристаллов, в которых содержится алюминий. Вследствие компенсации некоторая часть атомов азота должна быть ионизирована. Именно такая ситуация необходима для образования экситонно-примесных спектров. Отсутствие линейчатого спектра и полосы 2.42 эв на большом количестве таких кристаллов указывает, что происхождение этого спектра связано с наличием примеси, которая встречается в решетке более редко, чем азот.

Исследование линейчатого спектра и полосы 2.42 эв на политипах 6H, 15R и 33R показали, что линии A, B и C вместе с полосой 2.42 эв занимают прежнее положение и только в политипе 15R вместо линии B наблюдается линия 2.828 эв.

Согласно данным по краевому поглощению [1, 6, 7], экситонная ширина запрещенной зоны в упомянутых политипах составляет соответственно 3.024, 2.986 и 3.003 эв. Поэтому изменение положения линии B в спектре политипа 15R относительно политипа 6H значительно меньше, чем изменение ширины запрещенной зоны. Это дает основание предпо-

² Имеется в виду исследуемый участок спектра.

жить, что линейчатое излучение является результатом переходов между возбужденным и основным состояниями примесного центра неизвестного состава и симметрии.

Возбужденное состояние такого центра может быть расщеплено за счет возможных неэквивалентных положений его в решетке SiC, а взаимодействии с колебаниями решетки образует серию фононных повторений. Перекрывание одно- и многофононных линий дает сплошную полосу 2.42 эв.

Исследования структуры полосы 2.42 эв на кристаллах, содержащих различные концентрации алюминия, не обнаружили соответствия между концентрацией алюминия и интенсивностью излучения в «алюминиевой» серии, упоминавшегося в работе [4]. По-видимому, такой серии вообще не существует, а ее максимумы следует отнести к сериям А, В и С.

Центром, ответственным за излучение серии и полосы 2.42 эв, могут быть молекулярные образования типа NO^- или O_2^- , поскольку азот является трудно устранимой примесью, а наличие кислорода в SiC установлено в [8], причем в концентрации до 10^{19} см⁻³.

В щелочногалоидных кристаллах, легированных молекулярными ионами типа NO^- и O_2^- , в спектре излучения ($T=20^\circ\text{K}$) наблюдается серия максимумов с интервалами порядка 100 мэв. Четкая структура спектра объясняется большой разницей частот внутримолекулярных колебаний этих ионов и предельной частот колебаний кристалла матрицы. В карбиде кремния частоты оптических фононов сравнимы с частотами внутримолекулярных колебаний иона NO_2^- , поэтому колебательная структура может оказаться размытой. Наличие нескольких неэквивалентных положений, в которых находится примесь замещения, приводит к образованию нескольких серий электронно-колебательных полос и к дальнейшему усложнению всего спектра. Возможно также, что происхождение линейчатого спектра и полосы 2.42 эв связано с локальным центром, состоящим из атома азота, и одним из элементов III группы, расположенным в соседнем с азотом узле решетки.

Люминесценция подобного рода локальных образований наблюдается в соединениях A_2B_6 и A_3B_5 [9, 10]. Не исключена поэтому возможность образования аналогичных квазимолекулярных центров и в SiC.

Литература

- [1] W. J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., 127, 1868, 1962.
- [2] D. R. Hamilton, W. J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., 131, 127, 1963.
- [3] И. С. Горбань, Г. Н. Мишинова, Ю. С. Сулейманов. ФТТ, 7, 3994, 1965.
- [4] И. С. Горбань, Г. Н. Мишинова, Ю. С. Сулейманов. Ж. прикл. спектр., 5, 614, 1966.
- [5] Ю. С. Краснов, М. П. Лисица, М. Б. Рейфман, В. Ф. Ромашенко, О. Т. Сергеев. Опт. и спектр., 28, 3, 1970.
- [6] L. Patrick, D. R. Hamilton, W. J. Choyke. Phys. Rev., 132, 2023, 1963.
- [7] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, L. Patrick. Phys. Rev., 139, A1262, 1965.
- [8] А. П. Долголенко, Н. Д. Корниенко, П. Г. Литовченко. Тр. Всес. конф. «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерного излучения в народном хозяйстве СССР», 1968, Минск, Атомиздат, 1970.
- [9] S. Shionoya, T. Koda. Phys. Rev., 136, A541, 1964.
- [10] E. W. Williams, C. T. Elliott. Brit. J. Appl. Phys., 168, 922, 1968.

Поступило в Редакцию 25 февраля 1971 г.