

Эрбий в кристаллах карбида кремния: электронный парамагнитный резонанс и высокотемпературная люминесценция

© П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, А.Б. Певцов, В.А. Храмцов

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

E-mail: baranov@tesla.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 1998 г.)

Впервые в объемный кристалл $6H$ -SiC в процессе роста введены ионы эрбия, однозначно идентифицированные по сверхтонкой структуре изотопа ^{167}Er в спектрах электронного парамагнитного резонанса. Обнаружена высокотемпературная люминесценция ионов эрбия на длине волны $1.54\ \mu\text{m}$. Особенность наблюдаемой люминесценции — возрастание ее интенсивности при повышении температуры. Наличие люминесценции Er в $6H$ -SiC открывает широкие перспективы для создания полупроводниковых источников света на длине волны, совпадающей с окном прозрачности волоконной оптики.

Полупроводники, легированные редкоземельными (РЗ) примесями, привлекают все возрастающее внимание благодаря возможности их применения в светодиодах или лазерах. Поскольку люминесценция возникает из-за переходов внутри $4f$ -оболочки, влияние кристаллического поля весьма слабо и люминесценция практически не зависит от материала полупроводника. Особый интерес представляет эрбий, потому что переход $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ внутри $4f$ -оболочки ионов Er^{3+} , наблюдающийся при $1.54\ \mu\text{m}$, соответствует минимуму поглощения оптоволоконных систем, основанных на кремнии. Фотолюминесцентным свойствам РЗ элементов в III–V-системах [1] (см. также ссылки там) и кремнии [2] посвящено много работ [3].

В настоящее время основной проблемой является низкий выход люминесценции, особенно при комнатной температуре. Тушение люминесценции уменьшается с увеличением ширины запрещенной зоны полупроводника. Это особенно важно учитывать при оценке перспектив создания приборов на основе Si:Er, так как есть мнение о принципиальной невозможности получения большого выхода люминесценции в такой системе [4]. Весьма перспективным направлением может быть внедрение ионов эрбия в широкозонные материалы типа карбида кремния, поскольку такие системы могут быть сопряжены с приборами на основе кремния. Кроме того, в последнее время полупроводниковая техника на основе самого карбида кремния находит все большее применение. В [5] наблюдалась эрбиевая люминесценция при $1.54\ \mu\text{m}$ в ионно-имплантированном кристалле SiC. Максимальная глубина проникновения эрбия составляла $0.3\ \mu\text{m}$. Все попытки зарегистрировать эти ионы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в ионно-имплантированных слоях и тем самым установить структуру люминесцирующих центров, насколько нам известно, оказались безуспешными. Причина состоит в том, что ионная имплантация позволяет получить только очень тонкий легированный слой и измерения ЭПР бывают весьма затруднительны. Проблемой также является различие в структурах дефектов в ионно-имплантированных слоях и в объемных материалах.

Кроме того, ионная имплантация позволяет проводить легирование такими примесями, которые невозможно ввести в полупроводник в процессе роста, т.е. система находится в неравновесном состоянии. Примером могут служить недавно полученные результаты исследований ЭПР эрбиево-кислородных комплексов (Er^{3+} , окруженный шестью атомами O) в кремнии [6]. Обогащенный кислородом слой толщиной $2\ \mu\text{m}$ был получен в результате твердофазной перекристаллизации эпитаксиального аморфного слоя, полученного в результате ионной имплантации эрбия в кремний. Не исключено, что при этом наблюдались спектры ЭПР эрбиевых пар, так как сверхтонкую (СТ) структуру спектров зарегистрировать не удалось. Таким образом, по нашему мнению, только решение проблемы введения изолированных ионов Er^{3+} в объемный материал SiC в процессе роста (эта проблема в Si, насколько нам известно, до сих пор не решена) может быть перспективным для будущих применений в оптоэлектронных приборах.

Задача введения изолированных (не входящих в примесные кластеры — эрбиевые пары и т.д.) ионов Er^{3+} в объемные кристаллы $6H$ -SiC, выращенные сублимационным сэндвич-методом, решена в настоящей работе. Предварительные результаты исследований ЭПР ионов Er^{3+} в кристаллах $6H$ -SiC:Er были изложены в работе [7].

1. Методика эксперимента

Образцы представляли собой объемные кристаллы $6H$ -SiC, легированные эрбием, выращенные сублимационным сэндвич-методом [8] в вакууме при температурах 1850 – 1900°C . Источником примеси в процессе роста служил металлический эрбий, помещенный в танталовый контейнер. Выращенные кристаллы имели n -тип проводимости из-за присутствия доноров азота. Использование танталового контейнера позволило снизить концентрацию доноров азота до $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$.

Спектры ЭПР исследовались в области температур 4 – $300\ \text{K}$ в X -диапазоне СВЧ ($9.3\ \text{GHz}$). Образцы представляли собой пластинки $3 \times 4\ \text{mm}$ толщиной около

1 mm, плоскость пластины перпендикулярна гексагональной оси c кристалла. Для возбуждения люминесценции использовались He–Cd- (325 mm), Ar- (488 mm) и Kr- (647.1 mm) лазеры. Люминесценция исследовалась при температурах 77 и 300 K.

2. Результаты экспериментов: ЭПР

Спектры ЭПР, обнаруженные в кристаллах $6H\text{-SiC:Er}$, состояли из многих анизотропных линий, положения которых изменялись с ориентацией в области магнитных полей от 50 до 800 mT. Наблюдались спектры двух типов центров с качественно разными угловыми зависимостями. К первому типу относятся семь центров с аксиальной симметрией, с осью симметрии вдоль гексагонального направления кристалла (ось c). Ко второму типу относятся три центра, спектры ЭПР которых характеризуются орторомбической симметрией.

Все спектры ЭПР могут быть описаны спиновым гамильтонианом

$$H = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

где $S = 1/2$, $I = 7/2$ (спин ядра ^{167}Er), μ_B — магнетон Бора, \mathbf{g} — g -тензор. Первый член представляет взаимодействие электронного спина с внешним магнитным полем, второй член дает СТ взаимодействие электронного спина с ядерным спином ^{167}Er , и \mathbf{A} — соответствующий тензор (этот член равен нулю для четных изотопов эрбия). СТ структура была уверенно зарегистрирована для трех центров орторомбической симметрии и двух центров с аксиальной симметрией. Для трех центров с орторомбической симметрией, обозначенных нами как LS_1 , LS_2 , LS_3 , локальная ось z совпадает с одним из шести направлений Si–C и не совпадает с осью c . Оси x и y лежат в плоскости, перпендикулярной оси z , и ось x лежит в одной из плоскостей $\{11\bar{2}0\}$. Были получены следующие параметры спинового гамильтониана: для LS_1 центров: $g_x = 12.2$, $g_y = 3.35$, $g_z = 1.5$; для LS_2 : $g_x = 10.6$, $g_y = 6.16$, $g_z = 1.26$; для LS_3 : $g_x = 9.25$, $g_y = 7.2$, $g_z = 1.45$. Прямая идентификация ионов эрбия стала возможной благодаря наблюдению СТ структуры спектров из-за взаимодействия с ядром ^{167}Er . Эрбий имеет один стабильный нечетный изотоп ^{167}Er (естественная распространенность 22.8%) с ядерным спином $I = 7/2$, и спектр должен состоять из одной интенсивной центральной линии и восьми слабых сателлитных линий одинаковой интенсивности. Их интенсивность должна составлять около 3% от интенсивности центральной линии. На рис. 1 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные для двух ориентаций кристалла $\mathbf{B} \parallel c$ и $\mathbf{B} \perp c$ при 12 и 15 K соответственно. Спектры ЭПР центров LS_1 , LS_2 , LS_3 и их СТ структура видны для ориентации $\mathbf{B} \parallel c$. Были получены также константы СТ структуры, мы приводим их только для LS_1 центров: $A_x = 450 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_y = 123.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_z = 55.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

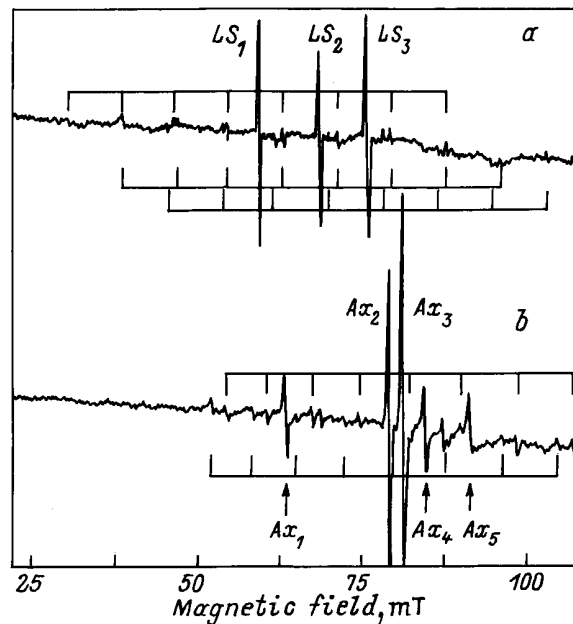


Рис. 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные в кристалле $6H\text{-SiC:Er}$ в ориентациях $B \parallel c$ (a) и $B \perp c$ (b). Температура регистрации 12 (a) и 15 K (b), частота 9.3 GHz.

Кроме орторомбических центров Er^{3+} в области магнитных полей 100–600 mT нами были обнаружены сигналы ЭПР, имеющие аксиальную симметрию с гексагональной осью в качестве оси g -тензора. Часть этих сигналов видна на рис. 1 для ориентации $\mathbf{B} \perp c$, где показаны пять линий, обозначенных как Ax_1 , Ax_2 , Ax_3 , Ax_4 и Ax_5 . Эти спектры могут быть описаны тем же гамильтонианом (1) с аксиальной симметрией. Мы рассмотрим только два центра, обозначенных как Ax_2 и Ax_3 , поскольку для этих центров наблюдались наиболее интенсивные линии ЭПР и была надежно зарегистрирована СТ структура (рис. 1). Для Ax_2 центров $g_{\parallel} = 1.073$, $g_{\perp} = 8.284$, $A_{\parallel} = 290 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; для Ax_3 центров $g_{\parallel} = 1.164$, $g_{\perp} = 8.071$, $A_{\parallel} = 285 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 41 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Кроме того, наблюдался интенсивный резко анизотропный спектр ЭПР, характеризующийся аксиальной симметрией с $g_{\parallel} = 0.77$ и $g_{\perp} = 3.5$ и обозначенный нами Ax_6 . Ширина линии ЭПР Ax_6 центра почти на порядок больше по сравнению со всеми перечисленными ранее спектрами. Можно предположить, что этот спектр также принадлежит примеси эрбия, хотя СТ структур от ядра ^{167}Er обнаружить не удалось.

3. Результаты экспериментов: люминесценция

В кристаллах, в которых наблюдались перечисленные выше спектры ЭПР ионов Er^{3+} , исследовалась также люминесценция. В видимой и ближней инфракрасной области люминесценции, возбуждаемой межзонным воз-

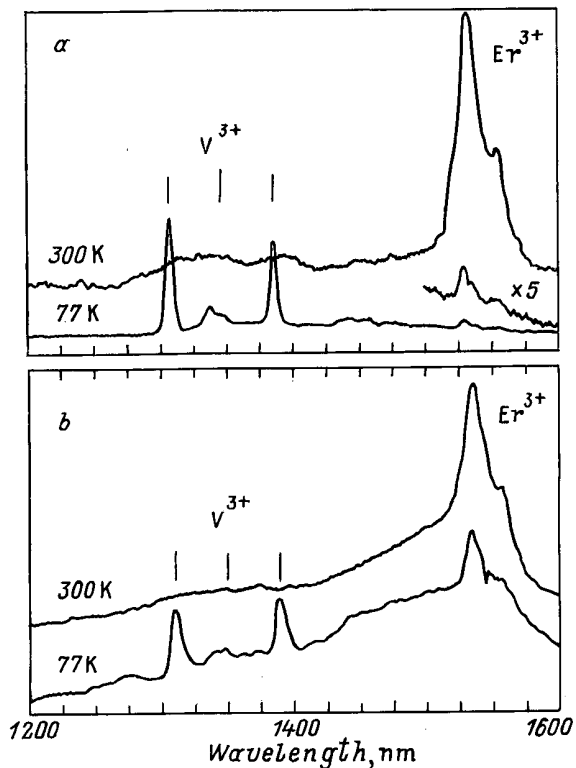


Рис. 2. Спектры люминесценции, зарегистрированные в кристалле $6H\text{-SiC:Er}$. *a* — при возбуждении Ar-лазером на длине волны 488 nm при двух температурах: 77 K (усиление 10 mV) и 300 K (усиление 1 mV), *b* — при возбуждении Kr-лазером на длине волны 647.1 nm при температурах 77 и 300 K.

буждением, наблюдались линии, типичные для кристаллов $6H\text{-SiC}$ *n*-типа с низкой концентрацией азота. На рис. 2, *a* и *b* показаны спектры люминесценции, возбуждаемые квантами с энергиями значительно меньшими ширины запрещенной зоны кристалла $6H\text{-SiC}$ лазерами с длинами волн 488 и 647.1 nm соответственно. Спектры люминесценции зарегистрированы для двух температур 77 и 300 K. На обоих рисунках видны интенсивные линии люминесценции, причем длины волн этих линий в обоих случаях практически совпадают. Интенсивность длинноволновой линии резко возрастает при повышении температуры, и эта линия является типичной для перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ внутри $4f$ -оболочки ионов Er^{3+} . Три дополнительные линии люминесценции, интенсивность которых в отличие от линии излучения ионов Er^{3+} увеличивается с понижением температуры, по положению соответствуют линиям ионов ванадия в кристалле $6H\text{-SiC}$ [9]. Ванадий является обычной неконтролируемой примесью в карбиде кремния.

4. Обсуждение результатов

Сравнение ионных радиусов РЗ ионов с радиусами кремния и углерода приводит к выводу, что эрбий занимает позиции кремния в SiC. Исследования СТ структуры

спектров ЭПР однозначно показали, что спектры принадлежат одиночным ионам эрбия, не входящим в примесные кластеры (пары Er–Er и т.п.). Предполагается, что для трех из аксиальных центров эрбий замещает кремний и лежит в регулярной решетке. Орторомбические центры Er^{3+} имеют более сложную структуру и включают другой дефект в позиции углерода рядом с эрбием. Возможно, ион Er^{3+} создает комплекс с одним атомом кислорода или вакансией углерода таким образом, что соединяющая их линия совпадает с одной из связей Si–C и не совпадает с направлением гексагональной оси *c* для орторомбических центров. Часть аксиальных центров также может быть связана с комплексами, в состав которых входят ионы эрбия.

Основной проблемой является выяснение механизма возбуждения интенсивной люминесценции ионов эрбия, а также резкого возрастания интенсивности люминесценции с повышением температуры, что может иметь решающее значение для применений обнаруженного эффекта. Прямое возбуждение эрбия обычно малоэффективно, поэтому в наших экспериментах реализуется, по-видимому, поглощение на дефектах и примесях с последующей передачей возбуждения на ионы Er^{3+} . В частности, хорошим кандидатом является ванадий, линии люминесценции которого также эффективно возбуждаются в кристалле. Возбуждение на двух длинах волн в наших экспериментах проводилось, чтобы подтвердить предположение о том, что поглощение ванадия может участвовать в возбуждении люминесценции эрбия.

Авторы выражают благодарность В.Дж. Чойку (W.J. Choyke), Г. Пенслу (G. Pensl), Ю.А. Водакову, В.Ф. Мастерову и В.Г. Голубеву за полезные дискуссии.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 98-02-18241).

Список литературы

- [1] V.F. Masterov. *Semiconductors* **27**, 791 (1993) [*ФТП* **27**, 1435 (1993)], and references therein.
- [2] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poate, and L.C. Kimerling. *J. Appl. Phys.* **70**, 2672 (1991).
- [3] A. Polman. *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997).
- [4] W. Jantsch, H. Przybylinska. 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors, Berlin, July 21–26, 1996, ed. M. Scheffler and R. Zimmermann. World Scientific, Singapore–New Jersey–London–Hong-Kong, p. 3025.
- [5] W.J. Choyke, R.P. Devaty, L.L. Clemen, M. Yoganathan, G. Pensl, Ch. Haessler. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1668–1670 (1994).
- [6] J.D. Carey, J.F. Donegan, and R.C. Barklie, F. Priolo, G. Franzo, and S. Coffa. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3854 (1996).
- [7] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Sol. St. Comm.* **103**, 291 (1997).
- [8] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov. *Krist. und Techn.* **5**, 729 (1979).
- [9] M. Kunzer, H.D. Mueller, U. Kaufmann. *Phys. Rev.* **B 48**, 10 846 (1993).