

## Свойства люминесценции эрбия в объемных кристаллах карбида кремния

© Р.А. Бабунц, В.А. Ветров, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, Н.Г. Романов, В.А. Храмцов, П.Г. Баранов

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

E-mail: ivan.ilyin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 1999 г.)

Исследована инфракрасная люминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  в объемных кристаллах карбида кремния  $6H\text{-SiC}$ , в которые эрбий был введен в процессе выращивания. Наличие центров эрбия различной симметрии в кристаллах контролировалось методом ЭПР. Наблюдалась интенсивная люминесценция ионов эрбия, представляющая собой ряд линий в области  $1.54 \mu\text{m}$ . Люминесценция могла возбуждаться светом с энергией квантов как больше, так и меньше ширины запрещенной зоны  $\text{SiC}$ . Обнаружены необычные температурные свойства этой люминесценции: интенсивность люминесценции резко возрастала при повышении температуры от 77 К, достигала максимума при  $\sim 240$  К и падала до уровня, наблюдаемого при 77 К, в области  $\sim 400$  К. Произведенная оценка величин энергии активации возгорания и тушения люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  дала величины  $E_A \approx 130$  и  $\approx 350$  meV соответственно. Обсуждаются механизмы возгорания и тушения люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiC}$ .

Работа была частично поддержана грантом по программе "Физика твердотельных наноструктур" № 99-3012 и NWO по гранту N 047.005.12.96.

В последнее время широкое распространение получили поиски и исследование полупроводниковых материалов с примесью редкоземельных (РЗ) элементов для создания приборов оптоэлектроники. Особый интерес представляют ионы эрбия  $\text{Er}^{3+}$ , потому что переход  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  внутри  $4f$ -оболочки этих ионов, соответствующий длине волны в области  $1.54 \mu\text{m}$ , находится в минимуме поглощения основанных на кварце оптоволоконных систем. Поскольку инфракрасная (ИК) люминесценция в области  $1.54 \mu\text{m}$  возникает из-за переходов в  $4f$ -оболочке, которая эффективно экранируется внешними заполненными оболочками, взаимодействие иона эрбия с окружающей матрицей ослаблено, и длина волны люминесценции практически не зависит от материала полупроводника. Ожидается, что полупроводниковые лазерные диоды и оптические усилители, работающие на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , будут менее чувствительны к температурным изменениям, чем приборы, использующие межзонную рекомбинацию. Исследованиям люминесцентных свойств РЗ элементов в системах  $A_3B_5$  и кремнии посвящено много работ [1–3]. Основной проблемой, тормозящей применение этих материалов для создания оптоэлектронных приборов, является низкий выход люминесценции при комнатной температуре. Температурное тушение ИК люминесценции эрбия уменьшается с увеличением ширины запрещенной зоны полупроводника [4], поэтому предполагается, что карбид кремния ( $\text{SiC}$ ), будучи широкозонным полупроводником, является перспективным материалом для получения эффективной высокотемпературной люминесценции  $\text{Er}^{3+}$ . С другой стороны,  $\text{SiC}$  может, по-видимому, быть непосредственно сопряжен с кремниевой микроэлектроникой. Кроме того, в последнее время полупроводниковая техника на основе самого  $\text{SiC}$  находит все большее применение.

Впервые эрбиевая люминесценция в области  $1.54 \mu\text{m}$  в  $\text{SiC}$  наблюдалась в ионно-имплантированных слоях [5]. Основной проблемой, возникающей при ионной имплантации, являются радиационные повреждения полупроводников под действием значительных доз сравнительно неглубоко проникающих ускоренных ионов, причем в предельном случае такое воздействие может приводить к потере кристаллической структуры (аморфизации) вещества. В случае кристаллов типа  $\text{SiC}$ , которые могут кристаллизоваться в разных поли типах, возможны изменения поли типа. Наиболее информативным методом для определения структуры примесных центров в полупроводниках является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако максимальная глубина проникновения эрбия в ионно-имплантированных слоях  $\text{SiC}$  была очень мала ( $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ) и ионы  $\text{Er}^{3+}$  не были обнаружены методом ЭПР, вследствие чего структура центров эрбия не могла быть установлена. Таким образом, необходима была разработка методом введения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в объемные кристаллы  $\text{SiC}$ .

Проблема введения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в объемные кристаллы  $\text{SiC}$  в процессе выращивания была решена в работе [6]. В таких кристаллах впервые наблюдались интенсивные сигналы ЭПР нескольких типов центров  $\text{Er}^{3+}$  [6], а позднее была обнаружена ИК фотолюминесценция на длине волны  $1.54 \mu\text{m}$  [7]. Как показал предварительный анализ, температурные свойства этой люминесценции существенно отличаются от свойств люминесценции, наблюдаемой в ионно-имплантированных слоях  $\text{SiC}$  [5], что очевидно обусловлено различием в структуре дефектов в ионно-имплантированных слоях и в объемных материалах.

В настоящей работе приведены результаты исследований свойств ИК люминесценции на длине волны  $1.54 \mu\text{m}$  в объемных кристаллах SiC, в которых наблюдались спектры ЭПР центров  $\text{Er}^{3+}$ , характеризующихся разной локальной симметрией.

## 1. Методика эксперимента

Исследованы объемные кристаллы  $6H\text{-SiC}$ , выращенные сублимационным сэндвич-методом [8] в вакууме при температурах  $1850\text{--}1900^\circ\text{C}$  и легированные эрбием в процессе роста. Источником примеси 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  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Для создания кристаллов  $p$ -типа в ряд образцов  $6H\text{-SiC}:\text{Er}$  был введен бор путем диффузии при  $2200^\circ\text{C}$ .

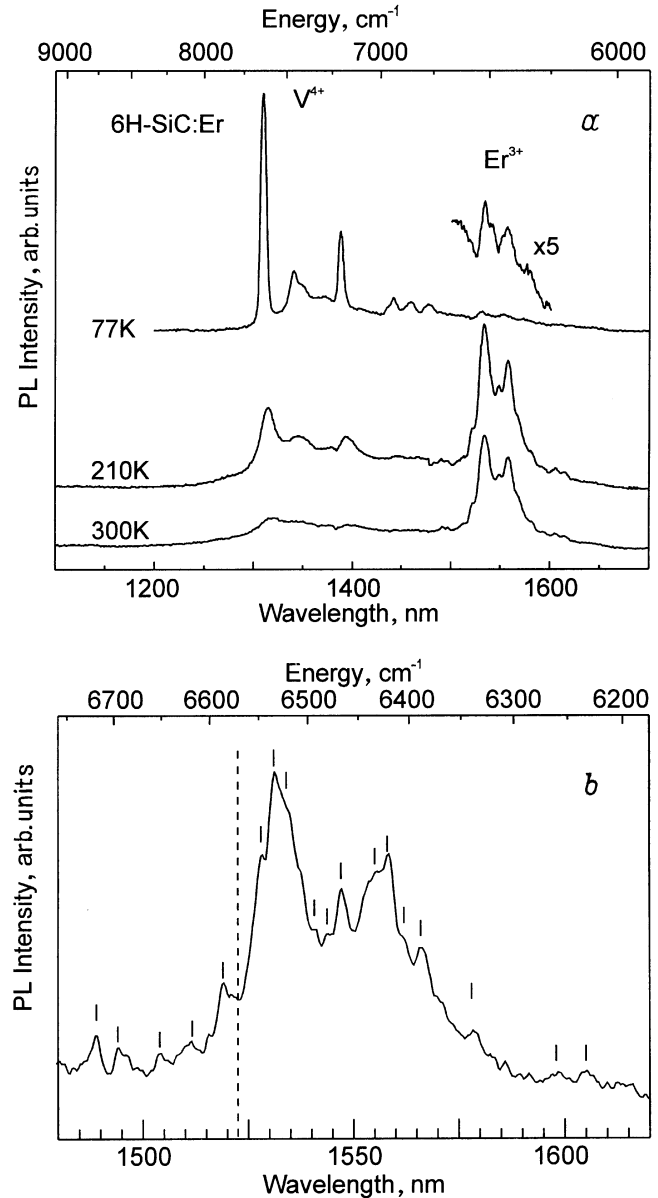
Образцы представляли собой пластинки  $3 \times 4 \text{mm}$  толщиной около  $0.5 \text{mm}$  с плоскостью, перпендикулярной гексагональной оси  $c$  кристалла. Для возбуждения люминесценции использовались Ar ( $488 \text{nm}$ ,  $514 \text{nm}$ ) и Kr ( $647.1 \text{nm}$ )-лазеры, а также ртутная и ксеноновая лампы. Регистрация сигнала фотолюминесценции производилась с помощью InGaAs  $pin$ -диода "Hamamatsu" (ИК диапазон) и фотоэлектронного умножителя. Люминесценция исследовалась при температурах от  $77$  до  $400 \text{K}$ .

Спектры ЭПР исследовались в области температур  $4\text{--}300 \text{K}$  в  $X$ -диапазоне ( $9.3 \text{GHz}$ ) с использованием серийного спектрометра фирмы Jeol.

## 2. Результаты экспериментов

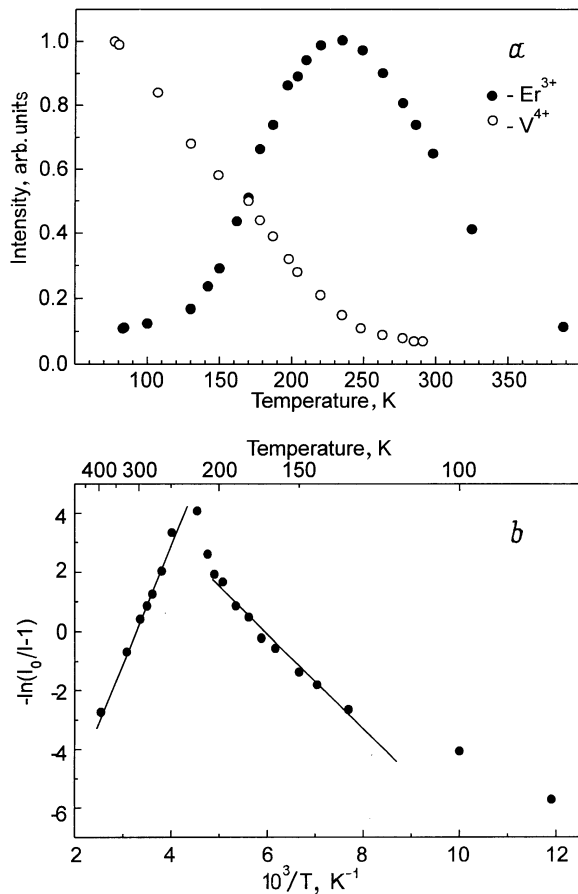
Люминесценция в области  $1.54 \mu\text{m}$  была обнаружена в кристаллах  $6H\text{-SiC}:\text{Er}$ , в которых наблюдались спектры ЭПР нескольких типов центров  $\text{Er}^{3+}$ , характеризующихся различной локальной симметрией [6,7]. В этих кристаллах были зарегистрированы спектры ЭПР по крайней мере семи центров  $\text{Er}^{3+}$  с аксиальной симметрией относительно гексагональной оси  $c$  кристалла, обозначенные в работах [6,7] как  $Ax_1\text{--}Ax_7$ . Наряду с аксиальными центрами наблюдались спектры ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$ , характеризующиеся орторомбической симметрией и обозначенные в работах [6,7] как  $LS_1$ ,  $LS_2$ ,  $LS_3$ . Для центров с орторомбической симметрией локальная ось  $z$  совпадает с одним из шести направлений связей Si-C, образующих угол  $\sim 70^\circ$  с осью  $c$ . Для орторомбических и ряда аксиальных центров в спектрах ЭПР наблюдалась сверхтонкая структура из-за взаимодействия с ядром  $^{167}\text{Er}$ , что позволило провести прямую идентификацию ионов эрбия и, более того, установить, что в структуру каждого центра входит только один ион эрбия.

На рис. 1, *a* приведен спектр фотолюминесценции (ФЛ) в области  $1.1\text{--}1.7 \mu\text{m}$ , зарегистрированный при трех температурах  $77$ ,  $210$  и  $300 \text{K}$  в кристалле



**Рис. 1.** Спектр ФЛ в кристалле  $6H\text{-SiC}:\text{Er}$ , в котором наблюдались сигналы ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$ . *a* — спектр в области  $1.1\text{--}1.7 \mu\text{m}$ , зарегистрированный при трех температурах  $77$ ,  $210$  и  $300 \text{K}$ . ФЛ возбуждалась видимым светом ртутной лампы ( $400\text{--}650 \text{nm}$ ). *b* — спектр ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в укрупненном масштабе. Вертикальными метками показаны отдельные линии. Вертикальная штриховая линия условно отделяет переходы с нижнего штарковского уровня возбужденного термина  $^4I_{13/2}$ .

$6H\text{-SiC}:\text{Er}$ , в котором наблюдались сигналы ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$ . ФЛ возбуждалась видимым светом ртутной лампы ( $400\text{--}650 \text{nm}$ ). Спектр в области  $1.54 \mu\text{m}$  является типичным для перехода  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  внутри  $4f$ -оболочки ионов  $\text{Er}^{3+}$ . На рис. 1, *b* спектр в области  $1.54 \mu\text{m}$ , зарегистрированный при температуре  $300 \text{K}$ , представлен в укрупненном масштабе. В этом спектре можно выделить около  $20$  линий ФЛ, причем наиболее интенсивные из



**Рис. 2.** *a* — температурная зависимость интенсивности ФЛ для линии эрбия 1531 nm и высокоэнергетической линии, связанной с ванадием, в кристаллах 6H-SiC:Er. *b* — зависимости, приведенные на рис. 2, *a* для эрбия, построенные в координатах  $\ln(I_0/I - 1) \sim 1/T$  для двух участков температур, на которых происходит возгорание и тушение ФЛ.

них сгруппированы вокруг длин волн 1.53 и 1.56  $\mu\text{m}$ . ФЛ эрбия может возбуждаться в широком диапазоне длин волн от 320 до 600 nm, при этом заметных изменений в относительных интенсивностях отдельных линий излучения ионов Er<sup>3+</sup> в области 1.54  $\mu\text{m}$  не было обнаружено.

Три линии люминесценции в области 1.3–1.4  $\mu\text{m}$  по положению соответствуют люминесценции ионов ванадия V<sup>4+</sup> в кристалле 6H-SiC [9]. Ванадий является обычной неконтролируемой примесью в SiC.

Главной особенностью наблюдаемой ФЛ эрбия является необычная температурная зависимость ее интенсивности. Эта зависимость для линии эрбия 1.531  $\mu\text{m}$  представлена на рис. 2, *a* темными кружками. При повышении температуры от 77 K интенсивность люминесценции эрбия быстро растет и достигает максимума примерно при 240 K. При дальнейшем повышении температуры интенсивность ФЛ падает и при 300 K составляет примерно 50% от максимальной. ФЛ уверенно регистрируется до  $\sim 400$  K. На рис. 2, *a* приведена также температурная зависимость интенсивности высокоэнергетической линии

излучения ванадия (светлые кружки). В этом случае при повышении температуры от 77 K происходит резкое падение интенсивности люминесценции. На рисунке видно, что возрастание интенсивности ФЛ эрбия происходит примерно в том же диапазоне температур, что и уменьшение интенсивности люминесценции ванадия. Следует добавить, что температурная зависимость интенсивности донорно-акцепторной ФЛ, наблюдаемой в видимой области в кристаллах 6H-SiC:Er, имеет примерно такой же вид как и аналогичная зависимость для ИК ФЛ ванадия.

Температурное возгорание и тушение интенсивности ФЛ эрбия могут быть описаны известной формулой

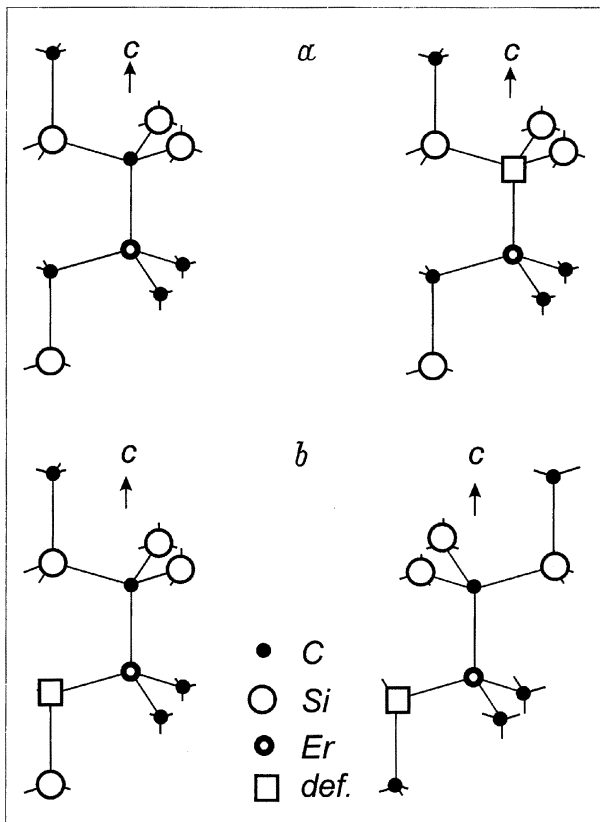
$$I = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где  $E_A$  — энергия активации процесса,  $I_0$  — интенсивность люминесценции в отсутствии тушения (при  $\sim 240$  K),  $A$  — постоянная величина, зависящая от вероятности излучательной рекомбинации и постоянного коэффициента в соотношении Больцмана. Формула (1) позволяет получить величины энергии активации возгорания и тушения люминесценции по наклону прямой в координатах  $\ln(I_0/I) \sim 1/T$ . График зависимости интенсивности ФЛ от температуры в этих координатах для двух участков температур, на которых происходит возгорание и тушение люминесценции эрбия, показан на рис. 2, *b*. Произведенная оценка величин энергии активации возгорания и тушения люминесценции Er<sup>3+</sup> дала величины  $E_A \approx 130 \pm 20$  и  $\approx 350 \pm 20$  meV соответственно. Сплошными линиями на рис. 2, *b* показаны теоретические зависимости, рассчитанные по формуле (1) с использованием приведенных выше значений энергий активации. Для описания указанных процессов мы исходили из грубых оценок и аппроксимировали каждый процесс только одной экспонентой, хотя в принципе не исключено, что процесс более сложный и описывается суммой экспонент с несколькими энергиями активации и приведенные величины энергий соответствуют неким усредненным значениям.

Были проведены также исследования ФЛ в кристаллах 6H-SiC:Er, в которые был введен бор путем высокотемпературной диффузии. При этом проводимость кристаллов изменилась на *p*-тип. После введения бора интенсивность спектров ЭПР ионов Er<sup>3+</sup> уменьшилась практически до нуля, при этом интенсивность ФЛ этих ионов заметно не изменилась. До введения бора это были кристаллы *n*-типа, в которых наблюдались спектры ЭПР всех перечисленных выше центров эрбия. Диффузия бора привела к некоторому изменению относительных интенсивностей ФЛ эрбия и ванадия: в кристаллах *p*-типа относительная интенсивность эрбиевой люминесценции несколько снижена. Относительные интенсивности отдельных линий ФЛ ионов Er<sup>3+</sup> и температурные зависимости ФЛ этих ионов практически не изменились.

### 3. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось выше, в кристаллах, в которых наблюдалась ИК люминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$ , ранее [6,7] были зарегистрированы спектры ЭПР нескольких типов центров ионов  $\text{Er}^{3+}$ , характеризующихся различной симметрией. Наблюдение сверхтонкой структуры эрбия однозначно показало, что спектры ЭПР принадлежат одиночным ионам  $\text{Er}^{3+}$ , не входящим в примесные кластеры (например, пары  $\text{Er-Er}$ ). На основании сравнения ионных радиусов эрбия  $\text{Er}^{3+}$  с радиусами кремния и углерода был сделан вывод, что эрбий по всей вероятности занимает позиции кремния в  $\text{SiC}$ . На рис. 3 показаны модели центров эрбия в  $6H\text{-SiC}$ , предложенные на основании данных ЭПР [6]. В аксиальных центрах эрбий замещает кремний и находится в регулярной решетке (рис. 3, *a*, показана гексагональная позиция в решетке). При этом различие в параметрах ЭПР трех центров обусловлено наличием трех возможных позиций эрбия в кристаллах  $6H\text{-SiC}$ : гексагональной и двух квазикубических. Орторомбические центры  $\text{Er}^{3+}$  имеют более сложную структуру, показанную для гексагональной и квазикубической позиций на рис. 3, *b*. По-видимому, они включают другой дефект в позиции углерода рядом с



**Рис. 3.** Структура различных центров, связанных с ионами  $\text{Er}^{3+}$  по данным ЭПР [6,7]. *a* — возможные структуры аксиальных центров показаны для гексагональной позиции, *b* — структуры орторомбических центров показаны для гексагональной и квазикубической позиций.

эрбием. Наличие трех типов таких центров также связано с гексагональной и двумя квазикубическими позициями эрбия в решетке. Возможно, что в орторомбических центрах ион  $\text{Er}^{3+}$  создает комплекс с одним атомом кислорода или вакансией углерода таким образом, что соединяющая их линия совпадает с одной из связей  $\text{Si-C}$ , составляющей угол  $\sim 70^\circ$  с направлением гексагональной оси  $c$ . Часть аксиальных центров также может быть связана с комплексами, в состав которых входят ионы эрбия, при этом дефект (например, атом кислорода или вакансия углерода) расположен таким образом, что соединяющая эрбий — дефект линия совпадает со связью  $\text{Si-C}$  вдоль направления оси  $c$  (рис. 3, *a*).

Настоящие эксперименты не позволяют непосредственно связать линии ФЛ с определенными центрами эрбия, проявляющимися в ЭПР, — аксиальными или орторомбическими. Следует только отметить, что ФЛ наблюдалась лишь в кристаллах, в которых были зарегистрированы спектры ЭПР центров  $\text{Er}^{3+}$  (в том числе и в кристаллах, где спектры ЭПР наблюдались до диффузии бора). Симметрия всех центров  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $6H\text{-SiC}$  ниже кубической, поэтому все они могут участвовать в люминесценции (в октаэдрическом комплексе из-за запрета переходов  $f-f$  по четности внутрицентровая люминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  наблюдаться не может). Основное состояние  $^4I_{15/2}$  в кристаллическом поле такой симметрии расщеплено на восемь двукратно вырожденных штарковских уровней (крамерсовых дублетов), таким образом, для каждого центра эрбия должно наблюдаться как минимум восемь линий люминесценции. Если принять во внимание, что по данным ЭПР имеется около десяти различных центров  $\text{Er}^{3+}$ , должно наблюдаться большое число линий люминесценции для перехода  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Поскольку все линии находятся в узком спектральном диапазоне, их большое число и приводит, по-видимому, к значительным ширинам линий ФЛ (рис. 1) при температурах выше 77 К и при доступном в используемой установке спектральном разрешении. При симметрии ниже кубической первый возбужденный терм  $^4I_{13/2}$  расщепляется на семь двукратно вырожденных энергетических уровней. При достаточно низких температурах (когда тепловая энергия меньше, чем расщепление энергетических уровней кристаллическим полем) могут наблюдаться только переходы из самого нижнего состояния возбужденного терма  $^4I_{13/2}$ , и для каждого центра эрбия будут наблюдаться по восемь линий ФЛ. Более высокие состояния расщепленного кристаллическим полем терма  $^4I_{13/2}$  не включены при низких температурах в процесс люминесценции. Путем увеличения температуры образца могут быть заполнены более высокие состояния люминесцирующих уровней. Заполнение этих уровней должно приводить к появлению дополнительных линий ФЛ с высокоэнергетической стороны для каждой линии, наблюдавшейся при низких температурах [10]. Ряд таких линий виден с высокоэнергетической стороны наиболее интенсивных переходов ионов  $\text{Er}^{3+}$  на рис. 1, *b*, поскольку

ку 77 К достаточно высокая температура для заселения штарковских уровней терма  $4I_{13/2}$ . Эти линии условно отделены на рис. 1, *b* вертикальной штриховой линией.

Обсудим возможные механизмы возбуждения, температурного возгорания и температурного тушения ФЛ ионов эрбия в SiC. Люминесценция эрбия (и других ионов РЗ элементов) может возбуждаться в полупроводниках с помощью ряда механизмов. Простейший механизм заключается в прямом оптическом возбуждении  $4f$ -оболочки с последующей излучательной релаксацией из возбужденного состояния в основное. Однако такой механизм имеет низкую вероятность и не представляет интереса для применений с использованием электрического возбуждения люминесценции. В наших экспериментах температурное поведение ФЛ эрбия практически не зависит от энергии кванта возбуждения, так что прямое возбуждение, по-видимому, не играет существенной роли при возбуждении ФЛ эрбия.

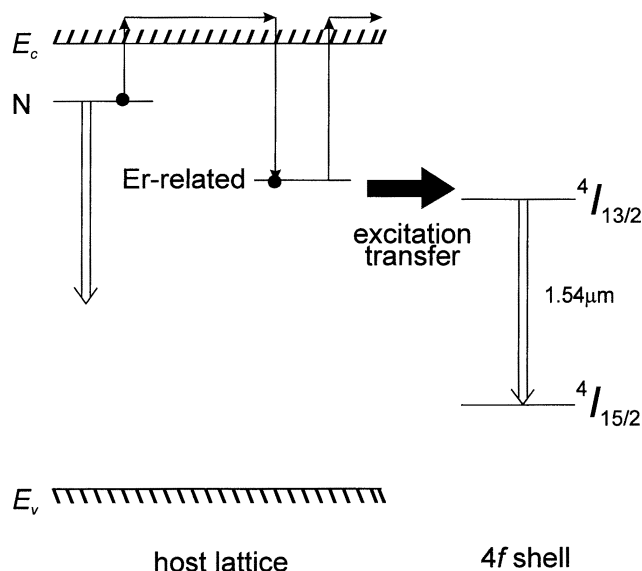
Другой механизм возбуждения люминесценции РЗ иона заключается в переносе энергии от электронно-дырочной пары, возбуждаемой, например, при межзонном поглощении света, к иону. Такой механизм может быть эффективным, если имеется уровень (или уровни) в запрещенной зоне полупроводника, генетически связанные с РЗ ионом. В случае, если РЗ ион образует уровень в запрещенной зоне полупроводника, возбуждение носителей из валентной зоны (зоны проводимости) на этот уровень может создавать связанную электронно-дырочную пару или связанный экситон с последующим переносом энергии рекомбинации на  $4f$ -оболочку РЗ иона. При этом наиболее вероятным механизмом такой передачи энергии является так называемая примесная Оже-рекомбинация (impurity Auger recombination). Внутрицентричная люминесценция соответствует переходам между  $4f$ -уровнями, которые не лежат внутри запрещенной зоны. Состояния  $4f$ -электронов сильно связаны с ионом и могут быть рассмотрены как внутренние состояния, не зависящие от зонной структуры матрицы. В отсутствие сильной связи перенос энергии между электронными состояниями кристалла и сильно локализованными состояниями  $4f$ -электронов имеет природу кулоновского взаимодействия. Теоретическое рассмотрение процесса возбуждения предполагает, что внутрицентричной Оже-процесс обеспечивает перенос энергии к  $4f$ -электронам путем электрического дипольного и обменного взаимодействий. Эффективность такого процесса сильно увеличивается, если состояние в запрещенной зоне, генетически связанное с РЗ центром, позволяет локализацию энергии в форме связанных экситонов (или связанных электронно-дырочных пар).

Чтобы понять природу этих уровней, рассмотрим качественно модель, в которой РЗ ион в кристалле SiC замещает кремний. Рассмотрим так называемую "вакансионную" модель, которая была разработана для ионов переходных элементов в полупроводниках [11]. Согласно этой модели, при удалении собственного атома решетки полупроводника (например кремний в Si или

SiC) образуется вакансия с определенной системой энергетических уровней и волновых функций. Помещение примесного атома в эту вакансию, как правило, изменяет систему уровней и волновых функций, но не настолько сильно, чтобы их идентификация была полностью утрачена. Примесь вводит свои собственные уровни, однако обычно они располагаются ниже вершины валентной зоны. Для РЗ элементов в кристаллах  $A_3B_5$  и кремнии подобная модель была развита в работах [12]. В результате удаления атома основной решетки полупроводника в запрещенной зоне кристалла образуются состояния вакансии, характеризующиеся симметрией  $a_1$  и  $t_2$ . Следующий этап заключается в образовании замещающего центра РЗ элемента, который можно рассматривать как взаимодействие РЗ атома и вакансии. Электронная структура РЗ атома  $4f^n 6s^2$ . Основное состояние  $4f$ -электронов может иметь три группы уровней, преобразующихся по неприводимым представлениям  $a_2$ ,  $t_1$  и  $t_2$  группы  $T_d$ , а  $6s$ -оболочка характеризуется симметрией  $a_1$ . Таким образом, взаимодействие  $6s$ -оболочки РЗ атома с  $a_1$ -состоянием вакансии образует связывающее и антисвязывающее состояния, причем нижнее связывающее состояние заполнено и лежит, по-видимому, в валентной зоне, тогда как верхнее антисвязывающее — пустое и может лежать вблизи зоны проводимости и действовать как ловушка для электронов (при этом будучи генетически связанным с РЗ атомом). Предполагается, что для Er в SiC это состояние практически полностью сформировано из  $6s$ -оболочки эрбия и валентных электронов  $2s$  и  $2p$  углерода. Для простоты будем рассматривать систему уровней эрбия в кубическом SiC. Состояние  $Er^{3+}$  в SiC соответствует состоянию  $A^-$ , т.е. является отрицательно заряженным, поэтому следует рассматривать отрицательно заряженную вакансию кремния, у которой имеется пять электронов, тогда как на заполнение состояния  $t_2$  требуется шесть электронов. Исходя из экспериментально определенного зарядового состояния  $Er^{3+}$  в SiC, мы должны предположить, что один из  $4f$ -электронов эрбия переходит на уровень  $t_2$ , в результате мы имеем полностью заполненный уровень, находящийся вблизи дна валентной зоны, который, по-видимому, может служить некоей ловушкой для дырок.

На рис. 2, где показана кривая температурной эволюции интенсивности ФЛ в  $6H$ -SiC, наблюдаются два главных участка. Низкотемпературный, при котором эффективность возбуждения люминесценции эрбия повышается с ростом температуры (77–240 К), и высокотемпературный (240–400 К), при котором наблюдается тушение люминесценции эрбия. Подобные зависимости наблюдались и для эрбия в кремнии, только при значительно более низких температурах [13].

Разгорание люминесценции эрбия грубо может быть описано формулой (1). Наблюдаемая экспериментально энергия активации люминесценции в этом процессе  $E_A \approx 130 \pm 20$  meV. Поскольку эта энергия примерно соответствует положению донорных уровней азота относительно зоны проводимости, у нас есть основание



**Рис. 4.** Возможная схема энергетических уровней и механизмов переноса энергии в кристаллах  $6H\text{-SiC:Er}$ . Простые стрелки — термическое освобождение электронов с донорного уровня, перезахват на уровень, генетически связанный с Er и термическое высвобождение электрона с уровня Er. Двойными стрелками показаны излучательные переходы, жирная стрелка — перенос возбуждения с уровня, генетически связанного с эрбием, в  $4f$ -оболочку иона  $\text{Er}^{3+}$ .

предположить, что возрастание люминесценции эрбия связано с термической ионизацией доноров азота с последующим захватом электронов на более глубокие уровни, генетически связанные с эрбием.

На рис. 4 представлена возможная схема энергетических уровней в кристалле  $6H\text{-SiC:Er}$ . Мы полагаем, что при низких температурах более эффективно происходит захват носителей на обычные донорные уровни: в наших экспериментах это, по-видимому, доноры азота с последующей рекомбинацией. Это подтверждается наличием эффективной донорно-акцепторной люминесценции при низких температурах, которая тушится примерно в той же температурной области, в которой наблюдается разгорание люминесценции эрбия. При повышении температуры электроны термически освобождаются с донорных уровней и перезахватываются на более глубокие уровни, генетически связанные с эрбием с последующим переносом энергии на  $4f$ -оболочку иона  $\text{Er}^{3+}$  (схема на рис. 4).

Рассмотрим тушение люминесценции эрбия при высоких температурах. Прежде всего, отметим, что температурное тушение ФЛ при высоких температурах, наблюдаемое нами в объемных кристаллах SiC, качественно совпадает с результатами исследования люминесценции в ионно-имплантированных слоях [5], поэтому можно говорить о сходных механизмах тушения ФЛ. Тушение происходит потому, что одновременно с возбуждением люминесценции имеют место конкурирующие процессы — высвобождение носителей (по-видимому, элек-

тронов) с уровней, генетически связанных с эрбием, с последующей безызлучательной рекомбинацией. Наблюдаемая экспериментально энергия деактивации люминесценции  $E_A \approx 350 \text{ meV}$ , что, по-видимому, соответствует энергии уровня, генетически связанного с эрбием. Механизм высокотемпературного тушения до конца не выяснен. Можно предположить, что после ионизации уровня, генетически связанного с эрбием, при высоких температурах происходит безызлучательная рекомбинация за счет Оже-рекомбинации на свободных носителях. Как отмечалось рядом авторов, такой процесс является преобладающим каналом безызлучательной рекомбинации для редкоземельных примесей в полупроводниках. Преимущество широкозонных полупроводников очевидно благодаря наличию более глубоких уровней, генетически связанных с эрбием, а, следовательно, и более высоким температурам тушения люминесценции. Подобная зависимость может быть использована и для описания тушения люминесценции ванадия и донорно-акцепторной рекомбинационной люминесценции в области температур  $77\text{--}240 \text{ K}$  с  $E_A \sim 130 \text{ meV}$ . Следует добавить, что в кремнии высокий квантовый выход люминесценции наблюдался только в случае, когда ион  $\text{Er}^{3+}$  был окружен сильным отрицательно заряженным электрическим полем лигандов (например кислородом или фтором) и было отмечено, что такое поле играет существенную роль в повышении оптической активности Si:Er [14]. Естественно, что в случае SiC такую роль, по-видимому, может играть углерод, поскольку SiC характеризуется сильной степенью ионности, т.е. фактически имеется кристалл  $\text{Si}^+\text{C}^-$ . Таким образом, преимущества SiC заключаются также и в том, что ион  $\text{Er}^{3+}$  естественным образом окружен отрицательно заряженным полем лигандов, т.е. в отличие от кремния не требуется дополнительное легирование кислородом.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Водакову и Н.Т. Баграеву за полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров. ФТП **27**, 1435 (1993) и ссылки в ней.
- [2] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poate, 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. by M. Scheffler, 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 (1994).
- [6] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. Solid State Commun. **103**, 291 (1997); П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, В.А. Храмов. ФТТ **41**, 5, 865 (1999).
- [7] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, А.Б. Певцов, В.А. Храмов. ФТТ **41**, 1, 38 (1999).

- [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.* **B48**, 10846 (1993).
- [10] W.I. Choyke, R.P. Devaty, M. Yoganathan, G. Pensl, J.A. Edmond. *Shallow-Level Centers in Semiconductors*. Amsterdam, 17–19 July (1996). P. 297 / Ed. by C.A.J. Ammerlaan, B. Pajot. World Scientific Publishing Company (1997).
- [11] G.D. Watkins. *ФТТ* **41**, 5, 826 (1999) и ссылки в ней.
- [12] Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. *ФТП* **29**, 1591 (1995); Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. *ФТП* **31**, 1037 (1997).
- [13] H. Przybylinska, W. Jantsh, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetschofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy. *Phys. Rev.* **B54**, 2532 (1996-II).
- [14] L.S. Kimerling, K.D. Kolenbrander, J. Michel, J. Palm. *Solid State Phys.* **50**, 333 (1996).