

## РАЗРЕШЕННАЯ ВО ВРЕМЕНИ ИМПУЛЬСНАЯ ЭКСИТОННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК 6H-SiC

© А.М.Данишевский, А.Ю.Рогачев

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

(Получена 13 января 1995 г. Принята к печати 23 января 1995 г.)

Приведены спектры разрешенной во времени экситонной фотолюминесценции чистых образцов 6H-SiC при 90 К, полученные при различных временных задержках, отсчитанных от максимума возбуждающего импульса. Экситонные полосы неодинаково затухают во времени, и некоторые из них имеют небольшой сдвиг по энергии от времени задержки. Приведены оценки, поясняющие возможность неблюдения такого сдвига.

### Введение

Непрерывная фотолюминесценция (ФЛ) карбида кремния в экситонной области спектра подробно изучалась в целом ряде работ. В работе [1] при 6 К для кристаллов 6H-SiC наблюдалось свыше пятидесяти линий свободных и связанных экситонов. Это связано с непрямозонным типом электронного энергетического спектра, сложным характером фоновго спектра, а также и с тем, что атомы азота (основного донора в SiC), около которых локализуются экситоны, могут находиться в трех неэквивалентных состояниях в решетке кристалла. Подробные исследования экситонов в нескольких политипах SiC, приведенные в широком диапазоне температур в экспериментах по фото- и электролюминесценции выполнялись также авторами работ [2,3]. В частности, исследование температурных зависимостей энергетических сдвигов отдельных спектральных полос и построение зависимостей разности энергий  $E_{gx}(T) - E_{pi}(T)$  ( $E_{gx}$  — энергия экситонной запрещенной зоны,  $E_{pi}$  — энергия  $i$ -го спектрального пика) от температуры  $T$  позволило авторам отделить свободные экситоны от связанных и определить энергии фононов, сопровождающих акты рекомбинации для данной спектральной полосы.

В работе [2] исследовались и разрешенные во времени спектры экситонов, но только для электролюминесценции, при достаточно высоких температурах (293 К) и при относительно больших временных задержках (более 1 мкс). В указанных условиях экситонная линия исчезала только при временных задержках более 2.5 мкс. В настоящей работе выполнялись исследования разрешенной во времени экситонной ФЛ наиболее чистых кристаллов и пленок 6H-SiC в наносекундном диапазоне время при температуре 90 К.

## Эксперимент

Образцы устанавливались на холодопровод вакуумного азотного криостата. Фотолюминесценция возбуждалась излучением импульсного азотного лазера ( $t_{\text{imp}} = 8 \text{ нс}$ ,  $f = 50 \text{ имп/с}$ ) с энергией кванта  $3.68 \text{ эВ}$ . Интенсивность возбуждающего излучения в максимуме импульса была более или порядка  $1 \text{ мВт/см}^2$ . Измерения спектров осуществлялись с помощью двойного спектрометра высокого разрешения ДФС-12. Для регистрации импульсных сигналов использовался стробоскопический преобразователь В9-5 со стробом длительностью  $4 \text{ нс}$ . В измерениях изучались спектры нескольких достаточно чистых кристаллов и пленок  $n$ -типа проводимости ( $N_d - N_a < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ). Здесь мы приведем данные для наиболее чистого кристалла с концентрацией  $n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (образец Е1)<sup>1)</sup> и очень слабой степенью компенсации (в его спектре ФЛ при  $90 \text{ К}$  практически отсутствовали какие-либо полосы помимо экситонных) и кристаллической пленки фирмы Сгее (США) с концентрацией  $N_d - N_a = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , выращенной на пластине из объемного кристалла  $6H\text{-SiC}$ .

Следует сказать, что спектры экситонной ФЛ несколько различались при измерениях в разных точках исследованных образцов. В частности, при одних и тех же условиях можно было получить несколько различное разрешение линий свободных экситонов, причем эта картина качественно коррелировала с амплитудой линий связанных экситонов (там, где последняя была относительно меньшей, наблюдалось лучшее разрешение линий свободных экситонов).

На рис. 1 приведены спектры ФЛ образца Е1, полученные в различные моменты времени. На вставке к данному рисунку приведена

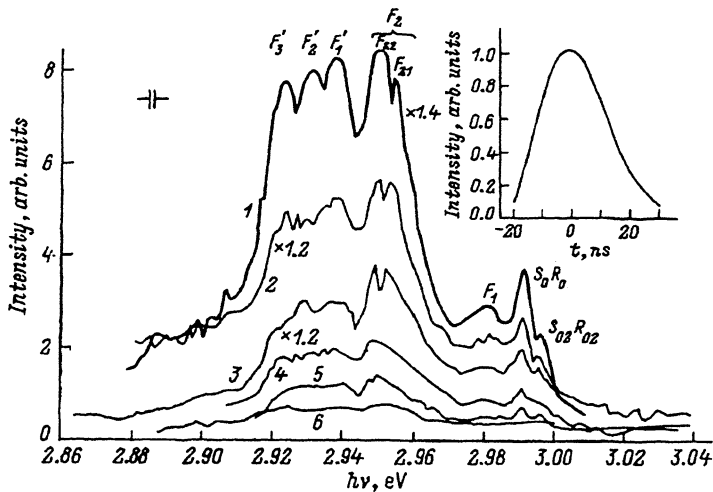


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образца Е1 при различных временных задержках  $t, \text{нс}$ : 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 22, 5 — 25, 6 — 30.  $T = 90 \text{ К}$ . На вставке — форма импульса возбуждающего излучения, записанная регистрирующей системой, использованной в измерениях фотолюминесценции. Нулевая задержка соответствует максимуму этого импульса.

<sup>1)</sup> Образец был выращен В.М. Ефимовым.

временная зависимость интенсивности рассеянного света возбуждающего излучения, измеренная в тех же условиях, в которых проводилось измерение ФЛ, и отражающая временное разрешение использованной системы обнаружения.

В приведенных спектрах имеется довольно большое количество линий, и те из них, аналоги которых наблюдались в [2] при 77 К, обозначены также и на рис. 1.

Авторы [2,3] провели классификацию основных линий экситонного спектра при 77 К. В соответствии с ней бесфононные линии экситона, связанного на нейтральном доноре, обозначаются  $S_0R_0$  и  $S_{02}R_{02}$ , а линии свободных экситонов в [2] обозначены как  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F'_1$ ,  $F'_2$ ,  $F'_3$ . В работе [3] авторы, однако, пришли к выводу, что одна из упомянутых линий, а именно  $F'_1$ , обусловлена излучением связанного экситона. Что касается линий  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F'_2$  и  $F'_3$ , то они идентифицированы в [3] как линии свободных экситонов с испусканием соответственно ТА (46.7 мэВ), LA (77.3 мэВ), TO (95.8 мэВ) и LO (105 мэВ) фононов.

Структура полученных нами спектров в значительной степени подобна структуре спектра ФЛ при 77 К, приведенного на рис. 10 в работе [2]. Спектральным репером на рис. 1, 2 можно считать узкую линию связанного экситона  $S_0R_0$  с энергией 2.991 эВ, которая не изменяется во времени и, как известно из работы [1], очень слабо изменяется с температурой при  $T < 100$  К. Энергия максимума этой линии в наших измерениях почти точно совпадает с аналогичным значением в [1,3]2). Полосы  $S_0$  и  $R_0$ , также  $S_{02}$  и  $R_{02}$  в наших спектрах, по-видимому, не разрешаются. С другой стороны, полоса  $F_2$  в приведенных нестационарных спектрах оказывается расщепленной. В каких-то случаях расщепляется и полоса  $F'_2$ .

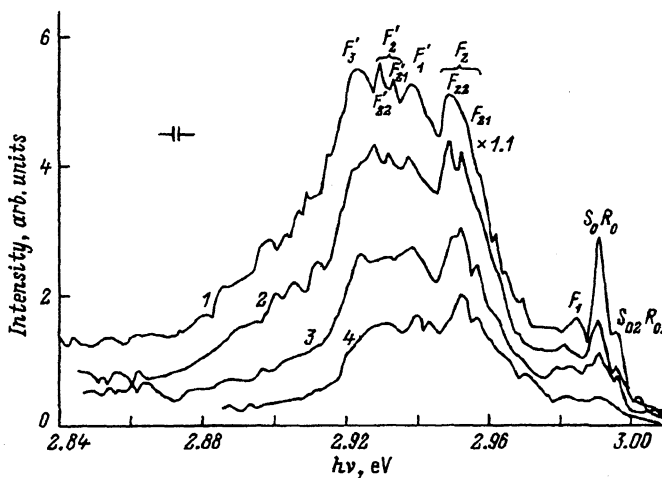


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образца Ge при различных временных задержках  $t$ , нс: 1 — 5, 2 — 15, 3 — 25, 4 — 35.  $T = 90$  К.

2) В работе [2] значения этой энергии примерно на 15 мэВ меньше и, соответственно, энергии остальных спектральных линий сдвинуты на ту же величину. Однако в более поздней работе [3] тех же авторов получены спектры, совпадающие по энергиям с данными работы [1].

Наиболее интересным в приведенных спектрах является смещение по энергии некоторых спектральных линий с увеличением временной задержки. Линии связанных экситонов, в частности  $S_0R_0$  и  $S_{02}R_{02}$ , не смещаются совершенно. Это же, по-видимому, относится и к полосам  $F_1$ ,  $F'_2$ . Что же касается полосы  $F_2$  (или, скорее, полос  $F_{21}$ ,  $F_{22}$ ), то  $F_{21}$  смещается на 5.2 мэВ, а  $F_{22}$  — на 3.2 мэВ, причем это происходит на протяжении 25 нс.

На рис. 2 приведены спектры экситонной ФЛ, полученные для пленки Сгее. Следует сказать, что, хотя они во многом аналогичны спектрам образца Е1, имеются и важные различия. В частности, в излучении данного образца наблюдается заметно больший вклад линий связанных экситонов, причем по абсолютной величине амплитуда полосы  $S_0R_0$  лишь в 1.2 раза меньше, чем для образца Е1. Поскольку указанная величина связана с концентрацией атомов азота, а образец Е1 имеет  $N_d \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , можно думать, что концентрация азота в пленке Сгее того же порядка. Концентрация же электронов  $N_d - N_a = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и, следовательно, данная пленка сильно компенсирована. При низкой температуре на экситонный спектр могут оказать существенное влияние хаотические электрические поля, возникающие в объеме кристалла. Возможно, именно поэтому наблюдается различный характер временного поведения спектральных полос в образцах Сгее и Е1.

Уже в период оформления данной работы нам стали известны данные рентгеновских топографических измерений на образце Сгее, из которых следует, что как подложка, так и пленка сильно дефектны, причем в тонком слое (порядка 1 мкм) со стороны пленки наблюдаются многочисленные фрагменты  $\beta$ -SiC. В связи с этим детальное обсуждение особенностей в спектрах данного образца представляется нам непродуктивным. Вместе с тем целесообразно отметить, что экситонный спектр оказывается весьма чувствительным к различным несовершенствам образцов и в принципе может быть использован для их выявления.

## Обсуждение результатов

1. Из представленных результатов видно, что с увеличением времен задержек, при которых измерялись спектры, происходит достаточно быстрый, хотя и не совсем одинаковый спад интенсивности излучения различных экситонных полос. Для пленки Сгее указанный спад осуществляется несколько медленнее, но и в этом случае приблизительно в течение 46 нс интенсивность излучения полосы  $F_2$  падает до 10% от первоначального максимального значения. Несколько быстрее спадает излучение связанных экситонов. Однако приведенные из измерений спектров указанные величины в действительности отражают лишь некие мгновенные значения времени жизни, так как оно не является константой в данном случае. На рис. 3 приведены зависимости интенсивности ФЛ в полосе  $F_2$  от интенсивности возбуждающего излучения. Видно, что для обоих образцов они имеют примерно одинаковый наклон, свидетельствующий о линейном характере зависимости. Это указывает на бимолекулярный характер рекомбинации, что неудивительно, так как оценка неравновесной концентрации носителей, возбужденных за время импульса (в предположении  $t_{\text{imp}} < \tau$ ), дает величину  $\Delta n > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

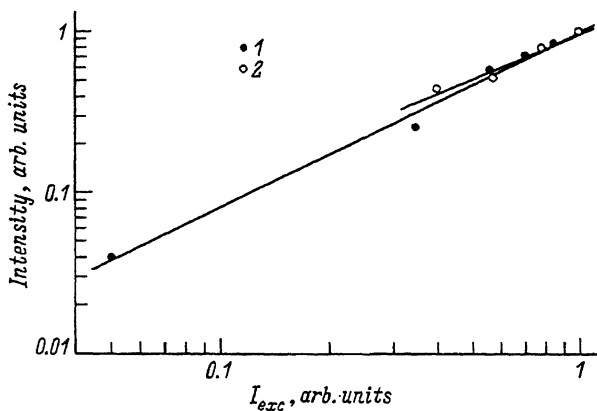


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от интенсивности возбуждающего излучения  $I_{exc}$ ;  $\hbar\nu_{ph} = 2.950$  эВ,  $t = 0$  нс; 1 — образец E1, 2 — образец Cree.

2. Сдвиг полосы  $F_2$  с изменением временной задержки, обнаруженной для образца E1, указывает на то, что при малых временных сдвигах наблюдаются «теплые» экситоны. В дальнейшем они релаксируют на дно экситонной зоны. Обычно, для других исследованных в этом отношении полупроводниковых материалов, указанные процессы осуществляются за гораздо более короткие времена. Однако в случае  $6H$ -SiC следует помнить, что радиус свободного экситона всего лишь порядка  $10 \text{ \AA}$  и поэтому сечение взаимодействия его с акустическими фонами будет наибольшим для колебаний с длинами волн порядка  $20 \text{ \AA}$ , что соответствует энергии акустического кванта более  $30 \text{ мэВ}$ . В приведенных же спектрах смещение линий не превышает  $5 \text{ мэВ}$ . И для «сбрасывания» такой энергии необходимы акты рассеяния на более длинноволновых колебаниях, сечение взаимодействия с которыми может быть достаточно малым. Временной сдвиг экситонных полос в  $6H$ -SiC в принципе может быть использован для разделения линий свободных и связанных экситонов в спектрах. Однако окончательные выводы в этом направлении можно будет сделать, по-видимому, используя более низкотемпературные эксперименты.

3. Объяснение расщепления полосы  $F_2$ , проявившегося в нестационарных спектрах даже при относительно высокой температуре эксперимента, вероятно, следует искать в том же направлении, что и для временного сдвига полосы. По порядку величины оно близко к спин-орбитальному расщеплению валентной зоны в  $6H$ -SiC. Однако более определенная его связь с указанным параметром требует поляризационных измерений и желательно при более низких температурах.

Авторы выражают благодарность М.П. Шеглову за сведения по рентгеновским измерениям на образце Cree, а также В.Е. Челнокову за внимание и поддержку.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Министерства обороны США.

## Список литературы

- [1] W.-J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., **127**, 1868 (1962).
- [2] M. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiwa, H. Matsunami, T. Tanaka. J. Appl. Phys., **50**, 8215 (1979).
- [3] M. Ikeda, H. Matsunami. Phys. St. Sol. (a), **58**, 657 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

## Time-resolvable pulse exciton photoluminescence of pure 6H-SiC crystals and films

*A.M. Danishevsky, A.Yu. Rogachev*

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

---