

ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ КРИСТАЛЛАХ SiC ПОЛИТИПОВ 6H, 15R И 27R

И. С. Горбань, В. А. Губанов, В. Д. Кулаковский,
А. С. Скирда, Б. Н. Шепель

Проанализировано поведение (расщепление и поляризация) линий электронного комбинационного рассеяния света при изменении величины одноосной деформации политипов 6H-, 15R-, 27R-SiC, легированных азотом, вдоль двух направлений — $\langle 1100 \rangle$ и $\langle 1120 \rangle$. Показано, что: 1) линии с $\hbar\omega < 25$ мэВ обусловлены рассеянием света с возбуждением электронов из $1s\Gamma_1$ -состояний в орбитально-долинно отщепленные состояния $1s\Gamma_3$; 2) ни одна из исследованных линий не связана с рассеянием электронов из $1s$ в $2s$ и более высокие состояния; 3) расщепление линий с $\hbar\omega > 30$ мэВ не описывается в рамках модели, в которой при расчете $1s$ -состояния нейтрального донора орбитально-долинное взаимодействие рассматривается как поправка к методу эффективных масс и учитывается только три основных экстремума в зоне проводимости; 4) спи-орбитальное взаимодействие для всех $1s$ -состояний пренебрежимо мало.

В спектрах комбинационного рассеяния (КР) света в легированных мелкими донорами кристаллах карбида кремния наблюдались линии, связанные с рассеянием света на электронных переходах между уровнями орбитально-долинно-расщепленных примесных $1s$ -состояний [1]. Такое электронное КР на уровнях азота исследовалось в кубическом политипе 3C [2] и в гексагональных и ромбоэдрических политипах 6H, 8H, 15R и 21R [1, 3, 4]. Наблюдавшиеся линии были отнесены к спектрам электронного КР на основании зависимости их интенсивности от концентрации примесных атомов в исследуемом образце, а также их температурного поведения — резкого уменьшения полуширины и увеличения интенсивности при понижении температуры. Количество линий электронного КР изменяется от политипа к политипу, что объясняют [1-4] наличием у азота, замещающего в решетке SiC атомы углерода, разного числа кристаллографически неэквивалентных положений. Число обнаруженных линий электронного КР во всех политипах SiC совпадало с числом неэквивалентных положений. Спектры электронного КР в 6H SiC [1] наблюдались только в поляризациях xx и xy и связывались с переходами между электронными состояниями $1s(A_1)$ и $1s(E)$ нейтрального донора азота.

В настоящей работе представлены результаты исследований электронного КР света в недеформированных и в одноосно сжатых кристаллах 6H, 15R и 27R SiC. КР возбуждалось излучением аргонового лазера с $\lambda = 514.5$ нм мощностью ~ 0.5 Вт. Исследовались образцы с концентрацией азота $\sim 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ при температуре 1.8 К.

На рис. 1 представлены спектры КР в недеформированных и одноосно сжатых кристаллах 6H, 15R и 27R SiC. Узкие линии, обозначенные символами Ph, соответствуют рассеянию на фонах [5, 6]. Более широкие, обусловленные электронным КР, в низкоэнергетической области обозначены символами α_i , а в высокоэнергетической — β_i . На рис. 2 показан характер расщепления каждой из линий электронного КР в зависимости от величины и направления приложенного к образцам давления.

Спектр электронного КР в недеформированных кристаллах $6H$ SiC аналогичен приведенному в [1], за исключением лучшего разрешения в нашем случае структуры линий β_3, β_4 . Отличие спектра КР для $15R$ от приведенного в [1] более существенно: помимо лучшего разрешения

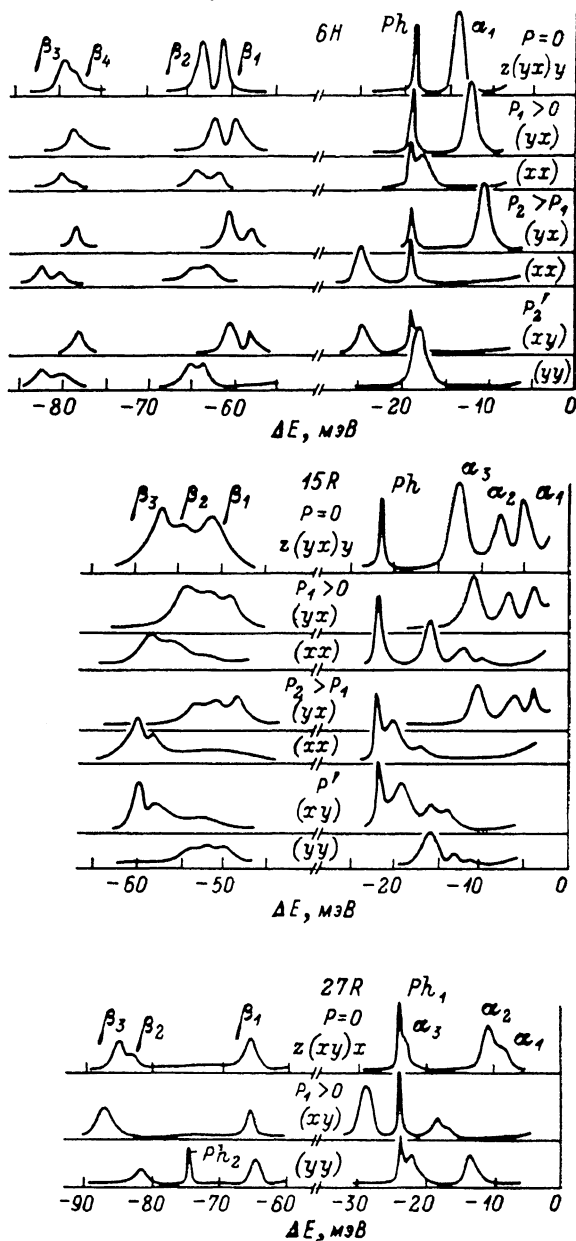


Рис. 1. Спектры КР света от недеформированных и одноосно сжатых кристаллов $6H$, $15R$ и $27R$ SiC при $T=1.8$ К.

Положение линий электронного КР в недеформированных кристаллах, мэВ: $6H$ α_1 — 13.5, β_1 — 61.2, β_2 — 63.5, β_3 — 78.7, β_4 — 79.5; $15R$ α_1 — 5.0, α_2 — 7.9, α_3 — 12.6, β_1 — 51.0, β_2 — 54.0, β_3 — 57.0; $27R$ α_1 — 8.5, α_2 — 9.9, α_3 — 22.6, β_1 — 65.0, β_2 — 82.6, β_3 — 84.0.

линий α_2, α_3 и β_1 — β_3 в нем наблюдается новая интенсивная линия α_1 . Эта линия сильно уширяется и уменьшается с ростом температуры и почти совсем исчезает при $T > 15$ К, при которой выполнены эксперименты в [1]. Поскольку число неэквивалентных положений для примесей азота в узлах углерода в $15R$ SiC равно пяти, обнаружение шестой линии электронного КР ставит под сомнение интерпретацию спектра электронного

КР, основанную на прямом соответствии количества линий числу неэквивалентных положений.

Спектр электронного КР света в $27R$ SiC зарегистрирован впервые. В нем можно выделить шесть линий: 3 линии в низкоэнергетической области (как и в $15R$ SiC) и 3 — в высокоэнергетической. Общее число наблюдаемых линий в этом политипе меньше числа неэквивалентных положений, которое равно девяти.

В рамках приближения эффективной массы s -состояния доноров в SiC дополнительно вырождены из-за наличия нескольких эквивалентных минимумов (долин) в зоне проводимости. Симметрия для центров замещения во всех случаях характеризуется точечной группой C_{3v} , что приводит к частичному снятию этого вырождения. Согласно существующим пред-

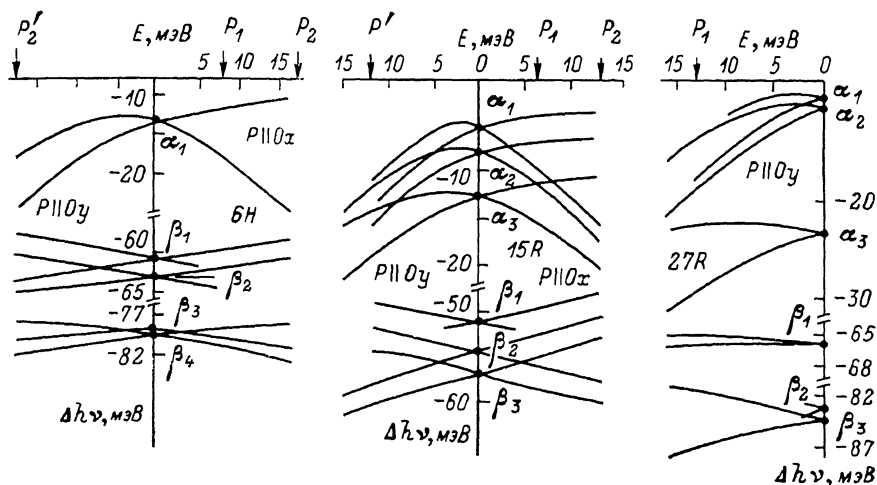


Рис. 2. Общая картина расщепления линий электронного КР света в одноосно сжатых кристаллах $6H$, $15R$ и $27R$ SiC.

Указаны значения приложенного давления, соответствующие спектрам, представленным на рис. 1.

ставлениям, наиболее вероятным является расположение нижайших по энергии минимумов в зоне проводимости в $6H$ SiC по плоскости отражения (исключая ось C_3). При наличии трех долин в зоне проводимости представление, по которому преобразуются волновые функции трехкратно вырожденных (без учета спина) s -состояний донора в группе C_{3v} , является приводимым и раскладывается на неприводимые представления — невырожденное $\Gamma_1 (A_1)$ и двукратно вырожденное $\Gamma_3 (E)$. Результаты предпринятого нами подробного теоретико-группового анализа свидетельствуют о том, что исходя из экспериментальных данных, полученных при исследовании электронного КР в недеформированных кристаллах (число линий и их поляризация), вообще говоря, невозможно однозначно установить точку локализации минимумов зоны проводимости в H и R SiC, поскольку по спектрам КР нельзя определить кратность вырождения донорных состояний.

Для прояснения ситуации мы воспользовались пьезоспектроскопическими исследованиями КР света в политипах SiC.

Из рассмотрения картины деформации решеток H и R SiC следует, что для всех H и R политипов и при $P \parallel Ox \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle$ и при $P \parallel Oy \parallel \langle 4\bar{1}10 \rangle$ симметрия примесного центра замещения понижается с C_{3v} до C_s . Из теории групп следует, что синглетные в C_{3v} состояния Γ_1 и Γ_2 должны перейти в синглетные в группе C_s состояния Γ_1 и Γ_2 , а дважды вырожденное в группе C_{3v} состояние Γ_3 должно расщепиться на Γ_1 и Γ_2 . Для удобства различия в группе C_s состояний Γ_1 и Γ_2 , произошедших из разных состояний группы C_{3v} , введем дополнительный верхний индекс k (Γ_1^k , Γ_2^k), где $k=1, 2, 3$. Легко видеть, что в группе C_s в дипольном приближении КР

света на переходах из Γ_1 в Γ_1 (из Γ_2 в Γ_2) разрешено в поляризациях xx и yy , yz , zz , а на переходах из Γ_1 в Γ_2 — в поляризациях xu и xz . Заметим, что в условиях, когда спин-орбитальное взаимодействие является существенным и состояние Γ_3 расщеплено в недеформированном кристалле на два двукратно вырожденных состояния ($\Gamma_4 + \Gamma_5$) и Γ_6 , одноосная деформация не приводит к дальнейшему расщеплению этих состояний. Таким образом, расщепление линий КР возможно лишь в условиях пренебрежимо малого спин-орбитального взаимодействия.

Основной качественный результат исследования электронного КР в одноосно деформированных кристаллах заключается в том, что, во-первых, эти линии в зависимости от величины деформации сильно смещаются в спектре, однозначно обнаруживая свое электронное происхождение.

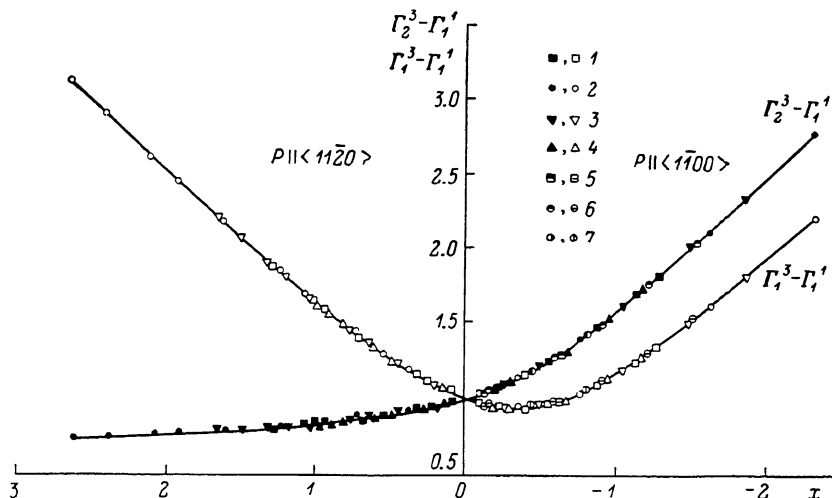


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных (точки) и рассчитанных (сплошные линии) зависимостей энергетических зазоров между термами $1s (\Gamma_1^1)$ и $1s (\Gamma_2^3)$ и термами $1s (\Gamma_1^1)$ и $1s (\Gamma_3^3)$ различных состояний нейтрального донора азота для политипов 6H, 15R и 27R SiC.

1 — 6H, α_1 ; 2 — 15R, α_1 ; 3 — 15R, α_2 ; 4 — 15R, α_3 ; 5 — 27R, α_1 ; 6 — 27R, α_2 ; 7 — 27R, α_3 .

Во-вторых, практически у всех линий как при $P \parallel Ox$, так при $P \parallel Oy$, спектрально разрешаются по две компоненты, имеющие различную поляризацию, т. е. однозначно решается вопрос о кратности вырождения донорных состояний. Кроме того, наличие расщепления указывает на малость величины спин-орбитального взаимодействия.

Как можно увидеть из теоретико-группового анализа, из близких по симметрии точек, расположенных на линии $M-L$, подходящими для локализации минимумов зоны проводимости являются только точки M , поскольку для точек U в результате учета инвариантности к обращению времени происходит объединение звезд волновых векторов $\{k_U\}$ и $\{-k_U\}$ и число эквивалентных минимумов становится равным шести, а в точках L происходит объединение и удвоение представлений, что также приводит к увеличению кратности вырождения.

В рамках приближения, в котором орбитально-долинное взаимодействие рассматривается как поправка к методу эффективных масс, для энергий термов Γ_2^3 и $\Gamma_1^{1,3}$ находим [7]

$$\Gamma_2^3 = \Delta, \quad \Gamma_1^{1,3} = \frac{\Delta + E}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{E^2 + \Delta^2 + \frac{2}{3} E \Delta} \quad (1)$$

или в единицах $x = E/\Delta$, обезразмеренных на величину орбитально-долинного расщепления $\Delta = \Gamma_3 - \Gamma_1$,

$$\Gamma_1^3 - \Gamma_1^1 = \sqrt{1 + \frac{2}{3} x + x^2}, \quad (2)$$

$$\Gamma_2^3 - \Gamma_1^1 = \frac{1}{2}(1-x) + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{2}{3}x + x^2}. \quad (3)$$

На рис. 3 показан результат сопоставления измеренных и рассчитанных по формулам (2), (3) разностей энергий, соответствующих переходам $\Gamma_2^3 - \Gamma_1^1$ и $\Gamma_1^3 - \Gamma_1^1$ для всех α -линий в 6H, 15R и 27R SiC. Из рис. 3 видно, что все экспериментальные зависимости разностей энергий термов Γ_1^3 и Γ_1^1 и термов Γ_2^3 и Γ_1^1 от расщепления зоны проводимости E , определенные по положению компонент α -линий в 6H, 15R и 27R SiC, хорошо описываются в рамках рассмотренной модели.

В случае β -линий, поляризационные свойства которых такие же, как и у α -линий, наблюдаются отступления от предсказаний рассмотренной выше модели для рассеяния на переходах $1s(\Gamma_1^1) - 1s(\Gamma_{1,2}^3)$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Colwell F. J., Klein M. V. Phys. Rev. B, 1972, vol. 6, N 2, p. 498—515.
- [2] Вакуленко Ю. А., Горбань И. С., Губанов В. А., Плетюшкин А. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2233—2236.
- [3] Горбань И. С., Луговой В. И. ФТТ, 1975, т. 17, № 7, с. 2113—2115.
- [4] Ажнюк Ю. Н., Артамонов В. В., Валах М. Я., Лисица М. П. ФТП, 1986, т. 20, № 5, с. 922—925.
- [5] Feldman D. W., Parker J. H., Choyke W. J., Patrick L. Phys. Rev., 1968, vol. 170, p. 698—704.
- [6] Feldman D. W., Parker J. H., Choyke W. J., Patrick L. Phys. Rev., 1968, vol. 173, p. 787—798.
- [7] Бир Г. Л., Лукус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 584 с.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко
Киев

Поступило в Редакцию
16 сентября 1986 г.
В окончательной редакции
23 ноября 1987 г.