

УДК 621.315.592

СПЕКТРЫ ЭПР НЕЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПОЗИЦИЙ АЗОТА В $15R$ SiC

Е. Н. Калабухова, Н. Н. Кабдин, С. Н. Лукин, Е. Н. Мохов, Б. Д. Шанина

Исследован спектр ЭПР азота в $15R$ SiC на частоте $\nu=132$ ГГц при $T=15\div 20$ К. Обнаружены спектры ЭПР от пяти неэквивалентных позиций азота. Для идентификации спектров ЭПР доноров в политипах SiC с его неэквивалентными позициями по величине константы сверхтонкой структуры предложено различать неэквивалентные позиции по типу симметрии трех ближайших плоскостей, окружающих примесный атом. Рассмотрены возможные причины наличия неэквивалентных позиций донора в политипах SiC в рамках метода эффективной массы; релаксация решетки и смешивание близких зон.

Отличительной особенностью поведения примесных атомов во всех политипах карбида кремния является большое число магнитно-неэквивалентных центров, образуемых ими в одном и том же зарядовом состоянии. Это является главным фактором, сдерживающим изучение донорных и акцепторных примесей в SiC методом ЭПР. Разрешающей способности обычно используемых в технике ЭПР спектрометров, работающих на частотах 9 и 37 ГГц, оказывается недостаточно для разделения большого числа спектров ЭПР, отвечающих неэквивалентным позициям примесных атомов в решетке SiC. Это привело к тому, что до сих пор в литературе отсутствуют достоверные ЭПР данные о поведении даже таких основных донорной и акцепторной примесей в карбиде кремния, какими являются азот и бор.

Использование радиоспектрометра ЭПР высокого разрешения с рабочей частотой $\nu\approx 140$ ГГц существенно расширяет потенциальные возможности метода ЭПР и открывает перспективу для успешного исследования дефектов в SiC методом ЭПР [1, 2].

Настоящая работа посвящена решению одной из общих задач для всех политипов карбида кремния — экспериментальному установлению числа кристаллографически неэквивалентных состояний, образуемых примесью в решетке SiC и выяснению причин их образования.

В работе исследован спектр ЭПР азота в $15R$ SiC. Согласно [3], в $15R$ SiC число кристаллографически неэквивалентных позиций равно пяти, однако в спектре люминесценции экситонов, связанных на ионизованной и нейтральной донорной примеси азота, наблюдаются четыре серии бесфонных линий [4], отвечающие неэквивалентным позициям, образуемым примесным атомом в решетке SiC.

Высокая разрешающая способность используемого ЭПР спектрометра позволила обнаружить все пять спектров ЭПР азота в $15R$ SiC. Проведен совместный анализ данных ЭПР азота в $6H$ и $15R$ SiC. Для идентификации спектров ЭПР доноров в политипах SiC с его неэквивалентными позициями по величине константы сверхтонкой структуры (СТС) предложено различать неэквивалентные позиции по типу симметрии трех ближайших плоскостей, окружающих примесный атом: гексагональная «гг», кубическая «кк», смешанная «кг» или «гк».

Для измерений использовались образцы карбида кремния политипа $15R\text{ SiC}$, выращенные методом Лелли, легированные азотом с концентрацией нескомпенсированных доноров $(5 \div 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Исследования проводились на низкотемпературном радиоспектрометре ЭПР высокого разрешения, выполненном по схеме прямого усиления. Генератором СВЧ служит отражательный клистрон с рабочей частотой $\sim 140 \text{ ГГц}$. Клистрон запитан от блока стабилизированных источников питания накала, фокусирующего электрода резонатора и отражателя. В состав источника питания отражателя входит быстродействующая, астатическая система автоподстройки частоты по опорному либо рабочему резонатору. Рабочая частота измеряется резонансным волномером с относительной погрешностью $\leq 6 \cdot 10^{-4}$ [5]. Примененный полуконфокальный рабочий резонатор позволяет осуществлять одноосное вращение исследуемого образца. Детектором СВЧ служит охлаждаемый жидким гелием болометр на основе $n\text{-InSb}$. Детектирующий элемент согласован с малошумящим предусилителем по минимуму коэффициента шума путем параллельного включения пяти полевых транзисторов типа КП 303А. Спек-

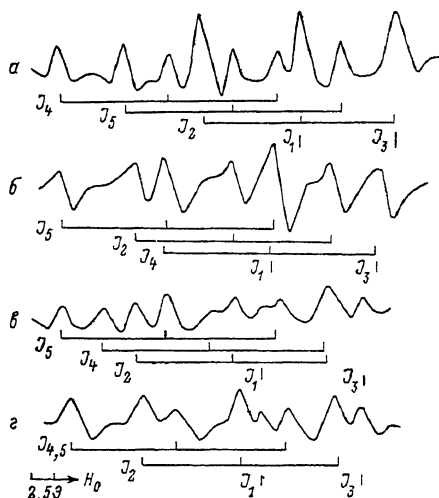


Рис. 1. Вид спектра ЭПР азота в $15R\text{SiC}$.

$\nu = 132 \text{ ГГц}$, $T = 15 \text{ К}$. а — $H_0 \parallel c$ ($\theta = 90^\circ$), б — $H_0 \perp c$ ($\theta = 0^\circ$), в — $\theta = 35^\circ$, г — 50° . θ — угол между магнитным полем H_0 и осью c .

тральная плотность шума в полосе частот $1\text{--}500 \text{ кГц}$ составляет $2 \cdot 10^{-9} \text{ В} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$. Система регистрации позволяет вести визуальное наблюдение спектров ЭПР на экране специализированного многофункционального осциллоскопического индикатора и обеспечивает запись первой производной сигнала поглощения на двухкоординатном самопишущем потенциометре. В радиоспектрометре имеется возможность модуляции магнитного поля на четырех фиксированных частотах $100, 10, 1, 0.1 \text{ кГц}$.

Поляризирующее магнитное поле создается сверхпроводящей системой с максимальной напряженностью 74 кЭ . Однородность магнитного поля составляет 10^{-5} в См^{-3} . Сверхпроводящая система содержит соленоид, снабженный сверхпроводящим тепловым ключом, и дополнительную сверхпроводящую катушку развертки с максимальной амплитудой $+1 \text{ кЭ}$. Управление состоянием сверхпроводящего ключа полностью автоматизировано. Выходной каскад стабилизатора магнитного поля выполнен на одном силовом кремниевом транзисторе типа ТКД 165, что позволило существенно упростить электрическую схему стабилизатора, уменьшить количество радиоэлементов и повысить надежность устройства.

Электрические выводы для подключения тоководов соленоида и катушки развертки, а также сверхпроводящий ключ расположены на нижнем фланце магнитной системы. Низкотемпературное поле вокруг магнитной системы создается внутренней медной обечайкой криостата типа КГ 150, что позволило эксплуатировать ее в режимах, при которых в жидком гелии находится только сверхпроводящий ключ. Соленоид и катушка развертки имеют электрический контакт с корпусом подвески, используемой в качестве общего токовода. Конструкция и сечение остальных латунных тоководов оптимизированы по расходу жидкого гелия. Алгоритм управления магнитным полем позволяет свести к минимуму время работы тоководов под током, что позволило реализовать эконо-

мичную, по расходу жидкого гелия, криомагнитную систему радиоспектрометра. Недельный расход жидкого гелия при ежедневной 10-часовой работе и многократной смене образцов не превосходит 20 л.

Калибровка радиоспектрометра осуществляется по спектру ЭПР примесных ионов Mn^{2+} в порошке MgO [6]. Разрешающая способность радиоспектрометра позволяет проводить относительные измерения величин g -фактора неизвестных спектров ЭПР с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ (при ширине линии < 5 Э). Таким образом, абсолютная точность определения g -фактора исследуемого спектра (при $g \approx 2$) определяется точностью измерения g -фактора калибровочного вещества ($2 \cdot 10^{-4}$ для Mn^{2+} в MgO [6]). Погрешность определения констант сверхтонкой структуры не превосходит 1 %.

2. Экспериментальные результаты

Спектр ЭПР азота в $15R$ SiC исследовался при температуре 15–20 К. Расшифровка спектра проводилась путем выделения эквидистантных линий в спектре с одинаковой угловой зависимостью g -фактора. При этом относительные интенсивности линий не учитывались из-за их перекрытия и эффектов прохождения.

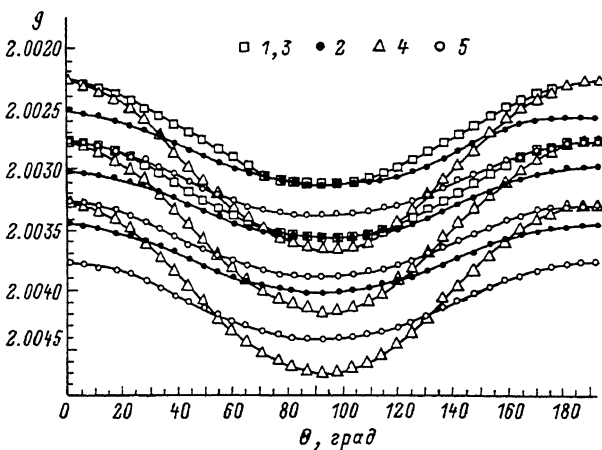


Рис. 2. Угловые зависимости g -фактора спектров ЭПР донорной примеси азота в $15R$ SiC. $\nu = 132$ ГГц, $T = 15$ К. 1 — \mathcal{J}_1 , 2 — \mathcal{J}_2 , 3 — \mathcal{J}_3 , 4 — \mathcal{J}_4 , 5 — \mathcal{J}_5 .

На рис. 1 приведен спектр ЭПР азота в $15R$ SiC при ориентации магнитного поля перпендикулярно, параллельно главной оси кристалла ($H_0 \perp c$, $H_0 \parallel c$) и при промежуточном угле $\Theta = 35 \div 50^\circ$ между магнитным полем H_0 и гексагональной осью c .

Как видно из рис. 1, в $15R$ SiC можно различить пять спектров ЭПР. Три из них состоят из трех линий СТС от ядра азота ^{14}N ($I=1$). Два других представляют собой одиночные линии с анизотропной шириной. Угловые зависимости g -фактора пяти спектров представлены на рис. 2.

Согласно [7, 8], магнитно-неэквивалентным позициям примесных атомов в решетке SiC соответствуют неэквивалентные позиции атомов, различающиеся расстоянием до ближайших трех плоскостей атомов кремния или углерода, расположенных вдоль гексагональной оси c .

Как видно из табл. 1, расстояние между атомами азота и второй ближайшей плоскостью атомов кремния вдоль гексагональной оси c позволяет различать три неэквивалентные позиции азота в $6H$ SiC. Для $15R$ SiC требуется привлечение третьей плоскости атомов кремния, ближайшей к атомам азота, чтобы выделить пять его неэквивалентных позиций, считая, что гексагональным позициям соответствуют узлы, заключенные между одноименными плоскостями A и A , B и B , а кубическим позициям соответствуют узлы, заключенные между разноименными пло-

скостями A и B , C и A , в $6H$ SiC имеются две кубические позиции, одна гексагональная, а в $15R$ SiC три позиции кубические и две гексагональные.

Таблица 1

Расстояние R между атомами азота N_i и тремя ближайшими плоскостями атомов кремния Si и углерода C, расположенными вдоль гексагональной оси c для $6H$ SiC в ед. $d = 1/24$ и $15R$ SiC в ед. $d = 1/60$

N_i	Тип позиции	R_C	R_{Si}
$6H$ SiC			
N_1	г	12 12	3 9 15
N_2	к	8 16	3 11 13
N_3	к	16	3 5
$15R$ SiC			
N_1	г	12 16 24	3 9 19
N_2	к	8 24	3 5 12
N_3	г	16 24 28	3 13 21
N_4	к	8 16 28	3 5 13
N_5	к	8 16 28	3 11 19

Наблюдающийся спектр ЭПР в $15R$ SiC n -типа может быть интерпретирован аналогично спектру ЭПР в $6H$ SiC n -типа [1, 2]: спектры ЭПР с хорошо разрешенной СТС, как принадлежащие кубическим позициям

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР азота в $6H$ SiC и $15R$ SiC

\mathcal{J}_i	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \Delta H, \Theta$
$6H$ SiC			
\mathcal{J}_1	2.0048	2.0028	$\Delta H_{\parallel} = 2.5$ $\Delta H_{\perp} = 1.8$
	± 0.0002	± 0.0003	
\mathcal{J}_2	2.0040	2.0026	12.0 ± 0.2
	± 0.0002	± 0.0002	
\mathcal{J}_3	2.0037	2.0030	12.0 ± 0.2
	± 0.0002	± 0.0002	
$15R$ SiC			
\mathcal{J}_1	2.0035	2.0028	$\Delta H_{\parallel} = 2.2$ $\Delta H_{\perp} = 1.2$
	± 0.0002	± 0.0002	
\mathcal{J}_2	2.0035	2.0030	10.7 ± 0.2
	± 0.0002	± 0.0002	
\mathcal{J}_3	2.0031	2.00225	$\Delta H_{\parallel} = 2.4$ $\Delta H_{\perp} = 1.5$
	± 0.0002	± 0.0002	
\mathcal{J}_4	2.00415	2.0028	11.9 ± 0.2
	± 0.00020	± 0.0002	
\mathcal{J}_5	2.00385	2.0033	11.9 ± 0.2
	± 0.00020	± 0.0002	

ΔH — ширина линии ЭПР,

донора, и одиночные линии с анизотропной шириной, как относящиеся к гексагональным позициям азота. Параметры спектров ЭПР азота в $6H$ и $15R$ SiC приведены в табл. 2. Спектр ЭПР от двух кубических позиций азота в $15R$ SiC имеют одинаковые константы СТС, равные $A = 12$ Э, совпадающие по величине с константами СТС спектров ЭПР от двух куби-

ческих позиций азота в $6H$ SiC. Третий спектр ЭПР от кубической позиции азота в $15R$ SiC имеет меньшую константу СТС, равную $A=10.7$ Э.

Проведем идентификацию спектров ЭПР от трех кубических позиций азота с его неэквивалентными позициями в решетке $15R$ SiC, воспользовавшись классификацией неэквивалентных позиций N_i в политипах карбида кремния (табл. 1). Кубические позиции N_2 , N_4 в $15R$ SiC и кубическая позиция N_3 в $6H$ SiC имеют одинаковые расстояния до второй плоскости атомов кремния, равное $R_{Si}=5d$. Кубические позиции N_5 в $15R$ SiC и N_2 в $6H$ SiC имеют одинаковое расстояние до второй плоскости атомов кремния, равное $R_{Si}=11d$. Тогда, если считать, что основным фактором, определяющим распределение плотности волновой функции вокруг ядра донора, является расстояние до ближайших к нему плоскостей атомов кремния или углерода [7], можно предположить, что позициям N_2 и N_4 с одинаковыми значениями $R_{Si}=5d$ в $15R$ SiC будут соответствовать спектры ЭПР с одинаковыми значениями констант СТС, равными 12 Э. А позиции N_5 с $R_{Si}=11d$ будет соответствовать спектр с меньшей константой СТС $A=10.7$ Э. Однако в $6H$ SiC кубические позиции N_2 , N_3 имеют различные расстояния R_{Si} , соответственно равные $5d$ и $11d$, и им соответствуют спектры ЭПР с одинаковыми величинами констант СТС $A=11.9$ Э.

Отсюда следует, что плоскости атомов кремния, расположенные вдоль гексагональной оси c на расстоянии $5d$ от атомов донора, уже не влияют на распределение плотности волновой функции вокруг ядра донора. Плоскости атомов углерода, расположенные вдоль гексагональной оси c , находятся еще на более далеком расстоянии от атомов донора, чем плоскости атомов кремния, и также не могут объяснить поведения констант СТС спектров ЭПР азота в $15R$ SiC.

В результате оказывается, что общепринятая классификация неэквивалентных позиций не позволяет провести идентификацию спектров ЭПР с его неэквивалентными позициями в решетке SiC.

3. Идентификация спектров ЭПР азота с его неэквивалентными позициями. Анализ констант СТС

Для идентификации спектров ЭПР доноров в политипах карбида кремния с его неэквивалентными позициями по величине константы СТС будем различать неэквивалентные позиции по типу симметрии трех ближайших сфер их окружения.

Рассмотрим элементарные ячейки $6H$ SiC и $15R$ SiC. Элементарная ячейка $6H$ SiC содержит две упаковки атомов (гкк)₂ с чередованием слоев ABC ACB (рис. 3, а). Элементарная ячейка $15R$ SiC содержит три упаковки (гкгкк)₃ с чередованием слоев атомов $BCACB$ $ABCBA$ $CABAC$. Будем различать типы плоскостей «г», «к» по тому же принципу, что и позиции донора: плоскость гексагональная «г», если расположена между двумя одинаковыми ближайшими плоскостями, и кубическая «к» в противном случае. Для данной позиции донора две плоскости, находящиеся на одинаковом расстоянии от донора, могут совпадать по типу (обе «г» или обе «к»); тогда будем говорить, что данная сфера окружения донора гексагональная «г» или кубическая «кк». Если же тип таких плоскостей не совпадает, то будем говорить о смешанной сфере «гк» (или «кг»); если плоскость сверху гексагональная (кубическая), а плоскость снизу кубическая (гексагональная), будем рассматривать три ближайшие сферы окружения донора.

В $6H$ SiC в упаковках $AaBbCcAaCcBb$ можно выделить три неэквивалентные позиции 1, 2, 3, отличающиеся симметрией трех ближайших сфер окружения (рис. 3, б). Для каждого из доноров 1, 2, 3 в упаковке $AaBbCc$ определим тип трех сфер окружения так, как это показано на рис. 3, б для донора 1. Затем также поступим для доноров в упаковке $AaCcBb$, и мы получим, что в соответствии с симметрией окружения донора последо-

вательность донорных позиций в упаковке $AaCcBb$ такова, как показано на рис. 3, б.

В $15R$ SiC можно выделить пять неэквивалентных позиций в упаковках $AaBbCcBbAa$ $BbCcAaCcBb$ $CcAaBbAaCc$ соответственно 1, 2, 3, 4, 5, которые отличаются симметрией окружающих их слоев.

В табл. 3 представлены результаты такой классификации неэквивалентных позиций донора в $6H$ и $15R$ SiC. Видно, что кубические позиции азота N_2 и N_3 в $6H$ SiC имеют одинаковую симметрию трех сфер окружения. Следовательно, распределение плотности волновой функции вокруг ядра азота для этих двух позиций должно быть одинаковым, что и объясняет одинаковые величины констант СТС спектров ЭПР для двух кубиче-

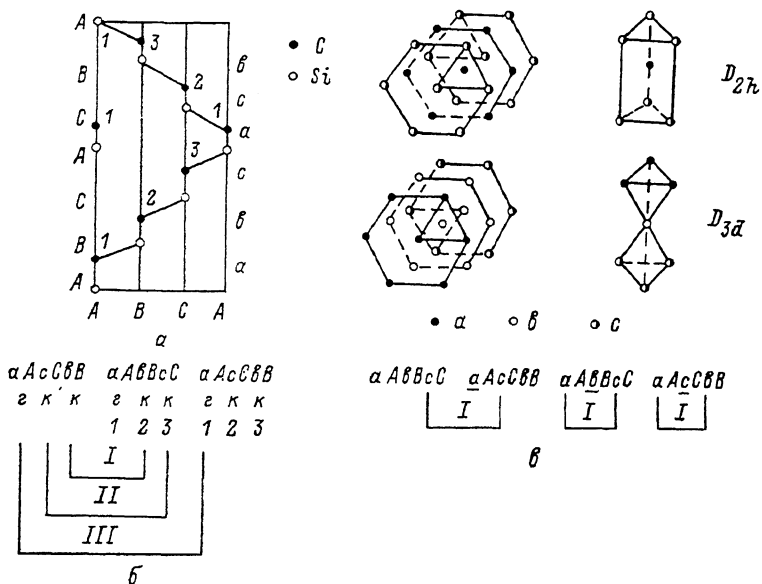


Рис. 3. Симметрия ближайших сфер окружения примесного атома в решетке $6H$ SiC.

a — элементарная ячейка $6H$ SiC; b — схема определения симметрии трех ближайших плоскостей, окружающих примесный атом; c — симметрия первой углеродной сферы окружения позиций a , g , c . $\alpha AaBbCc$ $\alpha AaCcBb$ — последовательность упаковок; gk — последовательность плоскостей типа « g » и « k »; 1, 2, 3 — нумерация позиций примесного атома в упаковке; I, II, III — нумерация сфер окружения примесного атома.

ских позиций азота в $6H$ SiC. Кубические позиции N_4 , N_5 в $15R$ SiC имеют смешанную симметрию трех сфер окружения, симметрия первой и второй сферы совпадает с симметрией двух сфер окружения позиций N_2 и N_3 в $6H$ SiC. Кубическая позиция N_2 в $15R$ SiC отличается от позиций N_4 , N_5 $15R$ SiC и N_2 , N_3 $6H$ SiC уже симметрией первой сферы окружения. Первая сфера окружения позиции N_2 имеет гексагональную симметрию.

Отсюда следует, что в $15R$ SiC спектры ЭПР с одинаковыми величинами констант СТС $A=11.9$ Э соответствуют кубическим позициям азота N_4 , N_5 . Спектр ЭПР с меньшей константой СТС $A=10.7$ Э соответствует кубической позиции N_2 . Уменьшение величины константы СТС может быть связано с гексагональной симметрией первой сферы окружения позиции N_2 .

Гексагональные позиции N_1 и N_3 в $15R$ SiC имеют одинаковую симметрию трех сфер окружения. Симметрия первой сферы окружения у гексагональных позиций N_1 , N_3 $15R$ SiC совпадает с симметрией гексагональной позиции N_1 в $6H$ SiC. Вторая и третья сферы окружения позиций N_1 и N_3 $15R$ SiC имеют смешанную симметрию, в то время как в $6H$ SiC симметрия второй сферы кубическая, а третьей гексагональная. Различие в симметрии окружения гексагональных позиций в $15R$ и $6H$ SiC обуславливает сильное различие в степени анизотропии g -факторов спектров ЭПР гексагональных позиций в $15R$ и $6H$ SiC (табл. 2).

4. О природе неэквивалентных донорных состояний в рамках метода эффективной массы

В результате проведенных исследований спектров ЭПР азота в $6H$ и $15R$ SiC установлено, что в гексагональных и ромбоэдрических поли типах карбида кремния наблюдаются спектры ЭПР от нескольких неэквивалентных позиций азота и среди них есть позиции, у которых константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) донорного электрона с ядром азота меньше ширины линии ЭПР. Если различие между величинами констант СТВ азота в $6H$ SiC ($A=12\text{ Э}$) и в β -SiC ($A=1.2\text{ Э}$) объясняется различием боровского радиуса волновой функции донора в этих политипах [9],

Таблица 3

Симметрия трех ближайших сфер окружения неэквивалентных позиций атомов N_i в решетке $6H$ и $15R$ SiC

N_i	\mathcal{J}_i	Тип позиции	Сфера			$A, \text{ Э}$ $\Delta H, \text{ Э}$
			I	II	III	
$6H$ SiC						
N_1	\mathcal{J}_1	г	кк	кк	гг	$\Delta H_{\parallel} = 2.5$ $\Delta H_{\perp} = 1.8$
N_2	\mathcal{J}_2	к	кг	гк	кк	12.0 ± 0.2
N_3	\mathcal{J}_3	к	гк	кг	кк	12.0 ± 0.2
$15R$ SiC						
N_1	\mathcal{J}_1	г	кк	гк	кг	$\Delta H_{\parallel} = 2.2$ $\Delta H_{\perp} = 1.2$
N_2	\mathcal{J}_2	к	гг	кк	кк	10.7 ± 0.2
N_3	\mathcal{J}_3	г	кк	кг	гк	$\Delta H_{\parallel} = 2.4$ $\Delta H_{\perp} = 1.5$
N_4	\mathcal{J}_4	к	кг	гк	кг	11.9 ± 0.2
N_5	\mathcal{J}_5	к	гк	кг	гк	11.9 ± 0.2

A — константа СТВ спектров ЭПР азота \mathcal{J}_i в $6H$ и $15R$ SiC; ΔH — ширина линии ЭПР.

то столь большое различие в поведении констант СТВ для донора в неэквивалентных позициях одного и того же политипа нельзя объяснить различием боровского радиуса волновой функции донора. Причина того, что электронная плотность на ядре велика в одной позиции и мала в другой позиции донора, заключена, вероятнее всего, в различном характере волновой функции в этих позициях. Однако прежде чем обсуждать характер волновой функции, следует понять, с чем связано наличие нескольких неэквивалентных позиций донора в политипах карбида кремния.

Если бы мы оставались на позициях метода эффективной массы (МЭМ), то вывод уравнения Ванье для энергий и волновых функций донора требует главного предположения о независимости зон. Тогда для зоны проводимости и мелких уровней у дна этой зоны мы имели бы одно уравнение с потенциалом возмущения $V(\mathbf{q})$, Фурье-образ которого, как нетрудно показать с помощью теории псевдопотенциала, имеет вид:

$$V(\mathbf{q}) = \epsilon^{-1}(\mathbf{q}) [V_N(\mathbf{q}) - V_C(\mathbf{q})] - \epsilon^{-1}(\mathbf{q}) [V_{Si}(\mathbf{q}) S_{1Si}(\mathbf{q}) + V_C(\mathbf{q}) S_{1C}(\mathbf{q})] = V_0(\mathbf{q}) + V_1(\mathbf{q}), \quad (1)$$

$\epsilon^{-1}(\mathbf{q})$ — обратная величина диэлектрической постоянной; $V_N(\mathbf{q})$, $V_C(\mathbf{q})$, $V_{Si}(\mathbf{q})$ — форм-факторы псевдопотенциала азота, углерода, кремния

в Фурье-представлении, которые рассчитаны нами с помощью таблиц Шлютера и др. [10]; $S_{1si}(\mathbf{q})$, $S_{1c}(\mathbf{q})$ — изменение структурного фактора решетки SiC в окрестности донора с учетом релаксации решетки

$$S_{1\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{i}{N} \sum_{i\alpha} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{i\alpha}} \delta\mathbf{R}_{i\alpha}, \quad (2)$$

$\mathbf{R}_{i\alpha}$ — радиусы-векторы узлов решетки; N — полное число узлов в ячейке. Здесь суммирование проводится по узлам, занятым атомами кремния в $S_{1si}(\mathbf{q})$, и по углеродным узлам в $S_{1c}(\mathbf{q})$. Из (1) видно, что от положения донора в решетке зависит только член $V_1(\mathbf{q})$, обязанный учету релаксации решетки. В возмущение $V_1(\mathbf{q})$ основной вклад вносит член $V_C(\mathbf{q}) S_{1c}(\mathbf{q}) \varepsilon^{-1}(\mathbf{q})$, так как $V_C(\mathbf{q}) > V_{Si}(\mathbf{q})$ почти для всех \mathbf{q} . В (2) результат суммирования по узлам в плоскости, перпендикулярной оси c , будем обозначать S с индексом a , b , c , если суммирование проводится в плоскости типа A , B или C по углеродным узлам соответственно. Суммирование по плоскостям вдоль оси c ограничим тремя окружающими «сферами». Тогда для донора, занимающего позицию в плоскости типа A , B или C , суммирование по углеродным узлам приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned} a: S_{1c}(\mathbf{q}) &= S_{c_1} + S_{c_1} + S_{b_2} + S_{b_2} + S_{a_3} + S_{a_3}, \\ b: S_{1c}(\mathbf{q}) &= S_{a_1} + S_{c_1} + S_{b_2} + S_{a_2} + S_{c_3} + S_{c_3}, \\ c: S_{1c}(\mathbf{q}) &= S_{a_1} + S_{b_1} + S_{c_2} + S_{a_2} + S_{b_3} + S_{b_3}. \end{aligned} \quad (3)$$

В (3) S_{a_1} означает сумму по атомам углерода в плоскости типа A в первой углеродной сфере окружения донора; a , b , c — позиции донора. Сравнение только первых сфер показывает, что потенциал возмущения в позициях b и c имеет характер кубического окружения (рис. 3, θ). В позиции a первая сфера образует призму, т. е. окружение более низкой симметрии и отличающееся от b и c .

Таким образом, это рассмотрение показывает, что если вклад потенциала $V_1(\mathbf{q})$ существен, то следует считать, что донор с малой константой СТВ находится в плоскости типа A , а два других — в плоскости типа B и C .

Однако количественная оценка $V_1(\mathbf{q})$ показывает, что величина этого возмущения мала ($\sim 10^{-3}$ эВ) и не в состоянии обеспечить различие в энергиях ионизации азота в неэквивалентных позициях. Грубо говоря, $V_1(\mathbf{q})$ пренебрежима по сравнению с $V_0(\mathbf{q})$. Если $V_1(\mathbf{q})$ пренебречь, то фактически для мелких состояний азота остается одно уравнение Ванье с единым потенциалом $V(\mathbf{q})$ для всех позиций N_i , так как $V_0(\mathbf{q})$ от местоположения азота не зависит. Этот факт говорит о том, что наличие неэквивалентных позиций азота есть прямое следствие того, что МЭМ к гексагональным и ромбоэдрическим политипам SiC неприменим.

Нарушается основное положение о независимости зон. Последнее формулируется следующим образом [11]:

$$\Delta_{ll'} = \int r^2 dr d\Omega u_{k+\mathbf{q}, l}(r) u_{k, l'}^*(r) = \delta_{ll'}, \quad (4)$$

где l нумерует разрешенные зоны; $u_{k, l}$ — блоховский множитель волновой функции зонного электрона.

Формула (4) хорошо применима к полупроводникам с широкой запрещенной зоной, каким, в частности, является кубический SiC. Однако в гексагональных и ромбоэдрических политипах SiC разрешенные зоны подрасщеплены на «малые» подзоны. Зона проводимости имеет столько подобных «малых» подзон, во сколько раз приближение размер ячейки вдоль оси c в гексагональном и ромбоэдрическом политипе больше, чем в кубическом. В частности, в 6H SiC в приведенной зоне Бриллюэна в направлении $[00k_z]$ имеются три узкие, близко расположенные зоны проводимости, соответствующие разрывам энергии на четных границах

минизон в схеме расширенной зоны Джонса [12, 13]: $2\pi/c$, $4\pi/c$, $6\pi/c$. Пренебрегать смешиванием этих зон нельзя, так как расщепление между ними $\delta E \ll 1/3$ ширины зоны проводимости в кубическом SiC. Для трех разрешенных подзон можно приближенно видоизменить условие (4) следующим образом:

$$\Delta_{gg'} = \delta_{gg'} + \delta_{g, g+2\pi/c} + \delta_{g, g+4\pi/c}, \quad (5)$$

g — волновой вектор в данной зоне.

Тогда система трех связанных уравнений Ванье¹ для донора в $6H$ SiC приводит к уравнению для энергий ионизации донора

$$(\varepsilon - \varepsilon_0)^3 + 2V_1V_2V_3 - (\varepsilon - \varepsilon_0)(V_1^2 + V_2^2 + V_3^2) = 0. \quad (6)$$

В (6) V_1, V_2, V_3 — матричные элементы зона-зонного взаимодействия; ε_0 — энергия ионизации в МЭМ.

Если пренебречь подмешиванием к нижней из трех зон верхней зоны ($V_3=0$), то решение (6) сводится к тому, что один уровень донора $\varepsilon_1=\varepsilon_0$ остается таким, как в МЭМ, а два других равны $\varepsilon_{2,3}=\varepsilon_0 \pm \sqrt{V_1^2+V_2^2}$. Если же матричные элементы смешивания зон V_1, V_2, V_3 приближенно равны друг другу, то решение (6) будет иметь другой вид — два более мелких почти совпадающих уровня и один более глубокий. Согласно экспериментальным данным [14], расположение уровней соответствует первому типу решения (6). Причем несмешивающаяся зона определяет высокосимметричный характер волновой функции донора, как в МЭМ, тогда как два расщепленных уровня характеризуются различной четностью, как симметричное и антисимметричное состояние. Более мелкий уровень должен быть антисимметричным с низкой плотностью на ядре, что соответствует гексагональной позиции донора.

Для политипа $15R$ SiC разрывы энергии в расширенной зоне Джонса происходят на нечетных границах зон Бриллюэна $\pi/c, 3\pi/c, 5\pi/c$ и со значительно меньшим энергетическим зазором на границах $2\pi/c, 4\pi/c$ [4]. Если ограничиться ненулевыми матричными элементами смешивания только для каждой пары соседних минизон, то решение секулярного уравнения для энергий ионизаций донора дает следующую схему расположения энергетических уровней в запрещенной зоне: три высокосимметричных состояния с более глубокими уровнями залегания и два низкосимметричных состояния с более мелкими уровнями залегания.

Более детальный расчет зон в политипах SiC и матричных элементов смешивания зон в настоящее время проводится.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. А. Водакову, И. М. Зарицкому за полезное обсуждение работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2532—2534.
- [2] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Петренко Т. Л. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2531—2532.
- [3] Patrick L. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 6. P. 1878—1880.
- [4] Patrick L., Hamilton D. R., Choyke W. J. // Phys. Rev. 1963. V. 132. N 5. P. 2023—2031.
- [5] Денисенков В. П., Крымов В. Н., Курочкин В. М., Оранский Л. Г. // ПТЭ. 1982. № 3. С. 242.
- [6] Saxena G. P., Wincent C. // Canad. J. Phys. 1971. V. 49. N 17. P. 2276—2281.
- [7] Patrick L. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 6. P. 2198—2206.
- [8] Woodbury H. H., Ludwig G. W. // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 4. P. 1083—1089.
- [9] Alexander M. N. // Phys. Rev. 1968. V. 172. N 2. P. 331—340.

¹ Каждое из трех уравнений Ванье трехкратно вырождено по доли-орбитальному взаимодействию, которое меньше, чем эффект смешивания зон.

- [10] Bachelet G. B., Hamann D. R., Schlüter M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 8. P. 4199—4228.
- [11] Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М., 1967. 491 с.
- [12] Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М., 1968. 264 с.
- [13] Choyke W. J., Patrick L. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 6. P. 1868—1877.
- [14] Вакуленко О. В., Гусева О. А. // ФТП. 1981. Т. 15. № 8. С. 1528—1530.

Институт полупроводников АН УССР
Киев
Донецкий физико-технический институт
АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
14 июня 1988 г.

