

УДК 535.3 : 546.281'261

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И СИММЕТРИЯ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ В 6HSiC

И. С. Горбань, А. П. Крохмаль, И. А. Рожко

В кристаллах 6HSiC n -типа при $T=4.5$ К проведены исследования линий поглощения $R_{01}S_{01}$, $R_{02}S_{02}$, $R_{03}S_{03}$, обусловленных возбуждением экситонов, связанных с нейтральными неэквивалентными донорами (азотом), при одноосной деформации сжатия вдоль различных кристаллофизических осей. Однозначно установлено, что линии $R_{03}S_{03}$ обусловлены возбуждением экситонов, связанных с нейтральными донорами, в состав которых входят дырки из нижней, кристаллически отщепленной валентной зоны C . Определена симметрия валентных зон в 6HSiC: Γ_3 (A), Γ_8 (B), Γ_8 (C) и получено пять констант тензора деформационного потенциала.

До последнего времени константы деформационного потенциала для валентной зоны (ВЗ) — эти важнейшие параметры в теории рассеяния носителей тока — в кристаллах структуры вюрцита (класс C_{6v}) экспериментально определялись методами пьезоспектроскопии прямых экситонов [1, 2]. В кристаллах же с непрямыми переходами длинноволновый край поглощения формируется экситон-фононным спектром, что затрудняет пьезоспектроскопию экситонов, особенно при большом числе атомов в элементарной ячейке.

Цель настоящей работы — продемонстрировать возможность определения констант тензора деформационного потенциала для ВЗ в кристаллах структуры вюрцита из пьезоспектроскопии экситонов, связанных с нейтральными донорами, когда энергия связи экситона E_{ex} превышает величины спин-орбитального Δ_{so} и кристаллического Δ_{cr} расщепления ВЗ. В кристаллах 6HSiC реализуется этот случай, $E_{ex}=78$ мэВ $> \Delta_{cr}=53$ мэВ [3] $\gg \Delta_{so}=7.1$ мэВ [4]. В 6HSiC наблюдаются поляризованные при $\mathcal{E} \perp c$ $R_{01}S_{01}$ - и $R_{02}S_{02}$ -линии поглощения, обусловленные возбуждением экситонов, связанных на нейтральных неэквивалентных донорах (азоте), в состав которых входят дырки верхней (A) и нижней (B) ВЗ, расщепленной в результате спин-орбитального взаимодействия [5, 6]. В поляризации $\mathcal{E} \parallel c$ наблюдаются также две широкие линии R_3S_3 [6], но определенно связать их с электронно-колебательными переходами связанных экситонов или с возбуждением связанных экситонов, в состав которых входят дырки из нижней кристаллически отщепленной ВЗ (C), на основании только поляризационных свойств не представляется возможным. Кроме того, до настоящего времени нет определенных данных о симметрии ВЗ в 6HSiC. В этой связи мы исследовали в монокристаллах 6HSiC спектры поглощения экситонов, связанных с нейтральными атомами азота, занимающего два неэквивалентных узла в решетке с кубической координацией (k -положения), при одноосной деформации сжатия.

1. Экспериментальные результаты

Исследованные образцы представляли собой параллелепипеды размером $2 \times 2 \times 5.5$ мм, $2 \times 2 \times 3$ мм и $1 \times 2 \times 3$ мм, вырезанные по кристаллофизическим осям $X \langle 2\bar{1}10 \rangle$, $Y \langle 01\bar{1}0 \rangle$ и $Z \langle 0001 \rangle$ из одного монокристалла

6HSiC n -типа, легированного азотом в процессе роста, с $N_D - N_A = 3.6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Длинные грани образцов ориентированы вдоль направлений $\langle 2\bar{1}10 \rangle$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 0001 \rangle$. Спектры поглощения при $T = 4.5 \text{ К}$ измерялись с помощью спектрометра ДФС-8-2 с обратной линейной дисперсией 0.3 нм/мм . Спектральное разрешение составляло 0.5 мэВ . Однородное одноосное напряжение σ в образцах создавалось с помощью рычага. Остальные манипуляции описаны в [7].

На рис. 1, 1—3 показан сдвиг линий $R_{01}S_{01}$, $R_{02}S_{02}$ и $R_{03}S_{03}$ при давлении P , приложенном вдоль оси c (Z). Все линии смещаются линейно с ростом давления, причем линии $R_{01}S_{01}$ и $R_{02}S_{02}$ сдвигаются в высокоэнергетическую сторону со скоростью $6.4 \cdot 10^{-12} \text{ эВ/Па}$, а $R_{03}S_{03}$ — в сторону меньших энергий со скоростью $-5.23 \cdot 10^{-12} \text{ эВ/Па}$. При этом коэффициент поглощения в линиях остается практически неизменным. Интересно отметить, что линии $R_{03}S_{03}$ с ростом давления сужаются и их разрешение увеличивается (рис. 2). На рис. 1, 4—6 показан сдвиг линий $R_{01}S_{01}$, $R_{02}S_{02}$ и $R_{03}S_{03}$

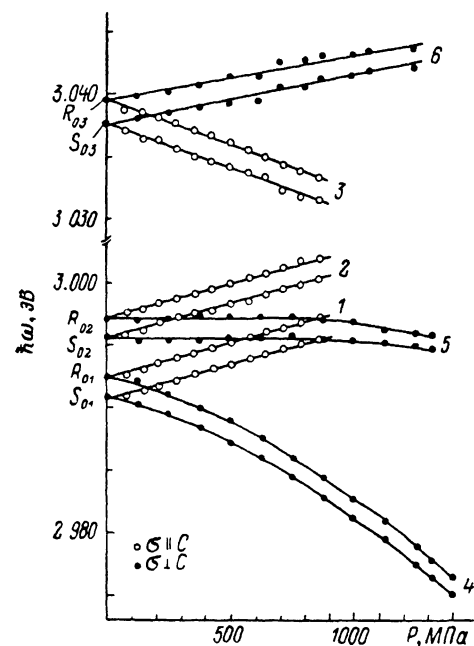


Рис. 1. Энергетический сдвиг линий поглощения $R_{01}S_{01}$, $R_{02}S_{02}$ и $R_{03}S_{03}$ при одноосной деформации кристаллов 6HSiC. $\sigma \parallel Z$ (1—3), $\sigma \parallel X$ (4—6). $T = 4.5 \text{ К}$.

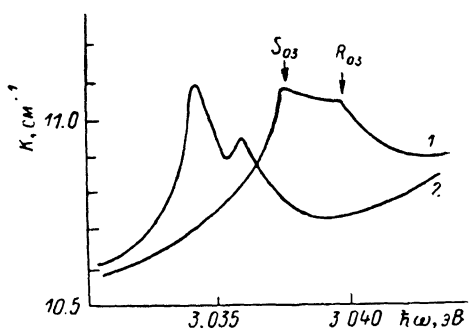


Рис. 2. Сужение линий поглощения $R_{03}S_{03}$ при деформации кристаллов 6HSiC вдоль c . $\sigma = 0$ (1) и 570 МПа (2).

когда давление приложено перпендикулярно оси c : вдоль $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ или X . Аналогичное смещение линий имеет место и при одноосной деформации вдоль $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ (Y). При напряжении $\sigma \perp c$ линии $R_{01}S_{01}$ смещаются нелинейно в низкоэнергетическую сторону, а $R_{03}S_{03}$ — в высокоэнергетическую сторону, при этом начинают уширяться, что затрудняет их наблюдение. Линии $R_{02}S_{02}$ практически не сдвигаются вплоть до давлений $P \approx 900 \text{ МПа}$. При более высоких P наблюдается слабое смещение их в низкоэнергетическую сторону. Отличительной особенностью поведения линий $R_{01}S_{01}$ и $R_{02}S_{02}$ с ростом напряжения вдоль X или Y , кроме их различного сдвига, является возникновение и дальнейший рост степени поляризации до 100 % при 900 МПа. При напряжении $\sigma \parallel X$ и поляризации $\mathcal{E} \parallel X$ интенсивность линий $R_{01}S_{01}$ растет, $R_{02}S_{02}$ — падает, а при $\mathcal{E} \parallel Y$ — наоборот (рис. 3, а). При $\sigma \parallel Y$ и поляризациях $\mathcal{E} \parallel Y$, $\mathcal{E} \parallel X$ поведение линий аналогичное (рис. 3, б). Необходимо отметить, что расщепления линий не наблюдается, а суммарная сила осциллятора для линий $R_{01}S_{01}$ и $R_{02}S_{02}$ остается практически неизменной.

2. Обсуждение результатов

Кристаллы 6HSiC относятся к кристаллическому классу C_{6v} ($6mm$), и точечные дефекты в них имеют симметрию C_{3v} ($3m$). При возбуждении

экситонов, связанных с нейтральными донорами замещения, как показано магнитооптическими исследованиями [8], начальным состоянием является нижайшее $1S$ -состояние нейтральных доноров, а конечным — локализованные на них экситоны. При этом два s -электрона спариваются, что описывается антисимметричной спиновой волновой функцией, соответствующей замкнутой оболочке, а p -дырка становится относительно слабо связанной с отрицательным донорным ионом. Так как $6HSiC$ — непрямозонный полупроводник, то трижды вырожденное (по числу эквивалентных

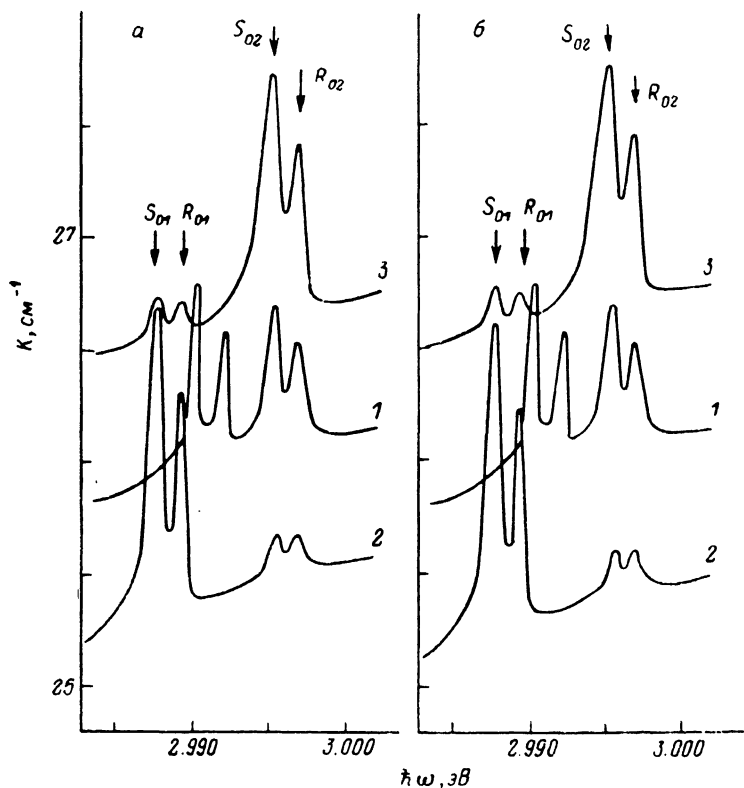


Рис. 3. Трансформация линий поглощения $R_{01}S_{01}$ и $R_{02}S_{02}$ при одноосной деформации кристаллов $6HSiC$ вдоль кристаллофизических осей X и Y . $T=4.5$ К.
 а) 1 — $\sigma=0$, $\mathcal{E} \parallel X$; 2 — $\sigma \parallel X$, $\mathcal{E} \parallel X$; 3 — $\sigma \parallel X$, $\mathcal{E} \parallel Y$. $\sigma=400$ МПа.
 б) 1 — $\sigma=0$, $\mathcal{E} \parallel Y$; 2 — $\sigma \parallel Y$, $\mathcal{E} \parallel Y$; 3 — $\sigma \parallel Y$, $\mathcal{E} \parallel X$. $\sigma=400$ МПа.

долин зоны проводимости (ЗП) [9–11]) основное состояние $1s$ нейтральных доноров расщеплено орбитально-долинным взаимодействием на два состояния: простое $1S$ (A_1) и двукратно вырожденное $1S$ (E). Азот в бинарном $6HSiC$ замещает более электроотрицательные атомы C ; следовательно, основным состоянием доноров должно быть $1S$ (A_1), а возбужденным — $1S$ (E) [12]. Для двух k -неэквивалентных доноров в $6HSiC$ орбитально-долинное расщепление составляет 60.3 и 62.6 мэВ [9, 11], поэтому в образовании связанных экситонов могут участвовать электроны только из $1S$ (A_1)-состояний. Сразу необходимо отметить, что при деформациях $\sigma \parallel X$ и $\sigma \parallel Y$, когда эквивалентные минимумы ЗП в $6HSiC$ становятся неэквивалентными [11], не наблюдается расщепления линий поглощения. Это определенно доказывает, что экситоны связаны с нейтральными донорами замещения, основным состоянием которых является $1S$ (A_1). С учетом спиновых взаимодействий состояние симметрии $1S$ (A_1) переходит в λ_6 , а $1S$ (E) $\rightarrow \lambda_{45} + \lambda_6$ двойной группы C'_{3v} .¹ Таким образом, экситоны,

¹ Одномерные неприводимые представления λ_4 и λ_5 относятся к случаю «б» [13] и вследствие симметрии к инверсии времени объединяются λ_{45} .

связанные на нейтральных донорах, с учетом полносимметричных огибающих функций образуют три состояния симметрии

$$(\lambda_6^g \times \lambda_8^g)_a \times (\lambda_{45}^h + 2\lambda_8^h) \Rightarrow \lambda_{45} + 2\lambda_8. \quad (1)$$

где λ_6^h , λ_{45}^h — три вырожденных, по Крамерсу, состояния p -дырки, расщепленные в результате спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля. Остальные возможные 9 состояний $3\lambda_{45}$ и $6\lambda_8$ с $S=1$ для двух спаренных электронов требуют антисимметричных огибающих функций, поэтому ожидаются нестабильными. В приближении эффективной массы волновые функции слабосвязанных дырок конструируются из волновых функций ВЗ. Поэтому состояния экситонов, связанных на нейтральных донорах, — и это подтверждено экспериментально — можно описывать неприводимыми представлениями группы волнового вектора, по которым преобразуются волновые функции ВЗ в точке Γ зоны Бриллюэна (ЗБ), при этом $\Gamma_9 \rightarrow \lambda_{45}$, а $\Gamma_8 \rightarrow \lambda_8$ [8].² Таким образом, в (1) симметрия состояний экситонов, связанных с нейтральными донорами, обладает симметрией трех ВЗ Γ_9 и $2\Gamma_8$ (зоны А, В и С), поэтому сдвиг бесфононных линий и их фононных повторений при деформации кристаллов должен отражать сдвиг валентных зон.

Теоретико-групповое рассмотрение правил отбора показывает, что переходы, возбуждающие связанные с нейтральными донорами экситоны, в состав которых входят дырки из ВЗ симметрии Γ_9 , могут наблюдаться только в поляризации $\mathcal{E} \perp c$. Если в состав экситонов входят дырки из ВЗ симметрии Γ_8 , то такие переходы могут наблюдаться в обеих поляризациях $\mathcal{E} \perp c$ и $\mathcal{E} \parallel c$, как и для прямых экситонов [15]. Как показано в [13], в кристаллах класса C_6 , относительная интенсивность линий при возбуждении прямых экситонов из ВЗ Γ_8 для $\mathcal{E} \perp c$ и $\mathcal{E} \parallel c$ зависит от генезиса ВЗ, т. е. от величины Δ_{so} и Δ_{cr} расщеплений. В $6HSiC$ $\Delta_{cr} \gg \Delta_{so}$, т. е. имеет место схема зон Бирмана [15]. В этом случае существует сильное смешивание зонных состояний Γ_9 и Γ_8 , происшедших из Γ_6 в результате спин-орбитального взаимодействия, и поэтому обе пары линий $R_{01}S_{01}$ и $R_{02}S_{02}$ связанных экситонов наблюдаются только в поляризации $\mathcal{E} \perp c$. Линии поглощения связанных экситонов, возбужденных из нижней кристаллически отщепленной зоны Γ_8 (С), происшедшей из Γ_1 , могут наблюдаться только в поляризации $\mathcal{E} \parallel c$.

Из экспериментов по деформации кристаллов $6HSiC$ вдоль оси c (рис. 1), когда симметрия решетки не меняется, однозначно следует, что линии R_{03} и S_{03} , наблюдающиеся только при $\mathcal{E} \parallel c$, соответствуют бесфононному возбуждению экситонов, связанных на k -неэквивалентных донорах, в состав которых входят дырки из нижней кристаллически отщепленной зоны Γ_8 (С), а не электронно-колебательным переходам в экситонно-примесных комплексах [6]. В последнем случае линии $R_{03}S_{03}$ должны были бы сдвигаться аналогично линиям $R_{01}S_{01}$ и $R_{02}S_{02}$, так как при данных напряжениях в кристаллах SiC энергии фононов практически не изменяются [11]. Значительно большая полуширина линий $R_{03}S_{03}$ по сравнению с линиями $R_{01}S_{01}$, а также с уширенными $R_{02}S_{02}$ [6] вызвана малым временем жизни связанных дырок из нижней зоны Γ_8 (С). Сужение линий $R_{03}S_{03}$ с ростом давления (рис. 2) можно объяснить увеличением времени релаксации дырочно-фононной конверсии [8]. Энергетическое расстояние между линиями $R_{01}S_{01}$ и $R_{03}S_{03}$ в 46.6 мэВ совпадает с энергией TA_1 -фонона 46.5 мэВ [3, 16]. Поэтому связанная дырка, происшедшая из зоны С, спонтанно испустив фонон, быстро превращается в дырку верхней зоны А, что приводит к значительному уширению линий $R_{03}S_{03}$. С ростом напряжения $\sigma \parallel c$ в кристалле, кроме того, что зоны А и С сближаются (рис. 1), соответствующая энергия фононов уже не совпадает с расщеплением связанных дырочных состояний, что затрудняет быстрое превращение дырок

² Мы используем более логичные обозначения неприводимых представлений для зон [14].

из зоны С в А; следовательно, линии $R_{03}S_{03}$ начинают сужаться. Это является первым прямым подтверждением модели дырочно-фононной конвексии [8] при возбуждении связанных экситонов из нижней ВЗ в полупроводниках.

При деформации кристаллов перпендикулярно оси c симметрия решетки класса C_6 , понижается до C_2 , и двузначные представления группы волнового вектора C'_6 , в центре ЗБ переходят в двузначные Γ_5 группы C'_2 . В системе симметрии C'_2 , правила отбора в дипольном приближении изменяются и переходы между состояниями $\Gamma_5-\Gamma_5$ могут наблюдаться только в поляризациях $\mathcal{E} \parallel X$, $\mathcal{E} \parallel Y$ или $-\mathcal{E} \parallel Z$ в соответствии с симметрией векторного потенциала оператора возмущения (электромагнитной волны) — Γ_3 , Γ_4 или Γ_1 соответственно.³ В напряженном кристалле при $\sigma \perp c$ в отсутствие спин-орбитального взаимодействия переходы из двух верхних несмешанных ВЗ Γ_3 и Γ_4 , происшедших из Γ_6 группы C_6 , должны наблюдаться в поляризациях $\mathcal{E} \parallel X$ и $\mathcal{E} \parallel Y$ соответственно. В реальном случае с ростом деформации при $\sigma \parallel X$ или $\sigma \parallel Y$ две верхние зоны А и В расходятся (рис. 1), поэтому величина смешивания их волновых функций уменьшается. Это приводит соответственно к увеличению степени поляризации линий поглощения $R_{01}S_{01}$ или $R_{02}S_{02}$ в зависимости от направления деформации (рис. 3). 100%-ная поляризация линий $R_{01}S_{01}$ или $R_{02}S_{02}$ позволяет экспериментально определить интеграл перекрытия волновых функций двух верхних ВЗ $\delta = 13 \pm 1$ мэВ.

При деформации кристаллов сдвиг зон одной и той же симметрии должен носить одинаковый характер, и по сдвигу соответствующих линий можно судить о симметрии зон. Из рис. 1 видно, что кристаллически отщепленная зона С симметрии Γ_8 , происшедшая из Γ_1 , сдвигается при $\sigma \perp c$ почти линейно в противоположном направлении относительно верхней зоны А. Это означает, что симметрия верхней зоны А — Γ_9 . Симметрия В-зоны — Γ_8 , но характер ее сдвига при деформации из-за смешивания с зоной Γ_9 , отличается от сдвига зон А и С.

Деформационные эффекты для состояний экситонов, связанных с нейтральными донорами, можно описать гамильтонианом [17]

$$\mathcal{H}(\epsilon) = \sum_{i=1}^2 \mathcal{H}_i^c(\epsilon) + \mathcal{H}_i^b + \mathcal{H}^h(\epsilon) + \mathcal{H}_{00}^{cc} + \mathcal{H}_{00}^{hh}. \quad (2)$$

При спаренных s -электронах с $S=0$ члены \mathcal{H}_{00}^{cc} и \mathcal{H}_{00}^{hh} , описывающие электронно-электронное и электронно-дырочное обменные взаимодействия, равны нулю. Сдвиг ВЗ в кристаллах структуры вюрдита при деформации описывается формулами (31.24) [13]. По сдвигу зон А и С при $\sigma \parallel c$, а также сдвигу зон А, В и С при $\sigma \perp c$ (когда деформации малы и анизотропией поперечных эффективных масс, индуцированной давлением и соответственно изменением энергии связи связанных экситонов, можно пренебречь) мы определили 5 констант тензора деформационного потенциала для ВЗ в $6HSiC$: $D_1 = -3.6 \pm 0.1$, $D_2 = 1.7 \pm 0.4$, $D_3 = 6.6 \pm 0.1$, $D_4 = -3.0 \pm 0.3$, $|D_5| = 3.2 \pm 0.8$ эВ. В вычислениях использованы константы упругой податливости $S_{11} = 2.09 \cdot 10^{-12}$, $S_{12} = -0.365 \cdot 10^{-12}$, $S_{13} = -0.171 \cdot 10^{-12}$, $S_{33} = 1.81 \cdot 10^{-12}$ Па⁻¹, которые нами рассчитаны по константам упругости C_{ij} , взятым из [18, 19]. Константы $\Delta_1 = 48.6$ и $\Delta_2 = \Delta_3 = 3.9$ мэВ, определяющие положение экстремумов ВЗ в свободном кристалле, вычислены по формулам (31.16) [13], причем при расчетах использованы значения $E_1^0 - E_2^0 = 7.1$ мэВ [4] и $E_1^0 - E_3^0 = 53.2$ мэВ [3] для экситонов, так как в $6HSiC$ энергия E_{ex} известна только для экситона зоны А [3]. Следует отметить, что константы D_1 и D_2 носят межзонный характер, поскольку член $\sum_{i=1}^2 \mathcal{H}_i^c(\epsilon)$ в (2) содержит D_1^c и D_2^c [17]. Как и ожидалось в [20], константы деформационного потенциала для ВЗ в $6HSiC$ оказались более высокими,

³ При ориентации элементов симметрии c'_2 группы c_2 , по элементам симметрии c'_2 группы C_6 , координата X преобразуется по Γ_3 , а Y — по Γ_4 .

чем в других кристаллах структуры вюрцита [1, 2]. Интересно отметить, что знаки констант D_3 и D_4 противоположны знакам соответствующих констант D_3 и D_4 для ZnO [1], в котором структура ВЗ близка к $6HSiC$. Это отражает противоположный сдвиг кристаллически отщепленной зоны С в $6HSiC$ по сравнению с ZnO при $\sigma \parallel c$.

Экстраполяция зависимости $E_i(P)$ при $\sigma \parallel c$ (рис. 1) позволяет оценить давление $P_{кр} = 6900$ МПа, при котором следует ожидать смыкания зон, расщепленных кристаллическим полем. При таком давлении длина тетраэдрической связи вдоль c , вытянутая в недеформированном кристалле, должна равняться длине других связей, т. е. кристалл становится «квазикубическим». В кубическом приближении для ВЗ в $6HSiC$ $\Delta_1 = \Delta_{cr} = 48.7$ мэВ, а $\Delta_{so} = 3\Delta_2 = 11.6$ мэВ, что хорошо согласуется с $\Delta_{so} = 10.36$ мэВ для экситонов в кубическом $3CSiC$ [21]. Но так как в $6HSiC$ $\Delta_{cr} \gg \Delta_{so}$, то $\Delta_{so} = 2\Delta_2 = 7.8$ мэВ.

Таким образом, впервые в полупроводниках структуры вюрцита в спектрах поглощения экситонов, связанных на нейтральных донорах, проявляются все три А, В и С ВЗ. Это обстоятельство позволило из пьезоспектроскопии связанных экситонов получить важные сведения о симметрии и параметрах собственного спектра в $6HSiC$.

Список литературы

- [1] Rowe J. E., Cardona M., Pollak F. H. // Sol. St. Comm. 1968. V. 6. N 1. P. 239—242.
- [2] Langer D. W., Euwema R. N., Koh Era, Koda F. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 10. P. 4005—4022.
- [3] Санкин В. И. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1820—1822.
- [4] Humphreys R. G., Bimberg D., Choyke W. J. // Sol. St. Comm. 1981. V. 39. N 1. P. 163—167.
- [5] Горбань И. С., Крохмаль А. П. // ФТТ. Т. 12. № 3. С. 905—906.
- [6] Крохмаль А. П. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 3. С. 418—421.
- [7] Кулаковский В. Д., Тимофеев В. Б., Эдельштейн В. М. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 1. С. 372—383.
- [8] Thomas D. G., Hopfield J. J. // Phys. Rev. 1962. V. 128. N 5. P. 2135—2148.
- [9] Collwell P. J., Klein M. V. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 2. P. 498—515.
- [10] Wessel B. M., Gatos H. C. // J. Phys. Chem. Sol. 1977. V. 38. N 4. P. 345—350.
- [11] Горбань И. С., Губанов В. А., Кулаковский В. Д., Скирда А. С., Шепель Б. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1605—1609.
- [12] Morgan T. N. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 12. P. 819—823.
- [13] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 584 с.
- [14] Богданов С. В., Губанов В. А. // ФТП. 1988. Т. 22. № 4. С. 728—730.
- [15] Birman J. J. // Phys. Rev. 1959. V. 114. N 6. P. 1490—1492.
- [16] Choyke W. J., Patrich L. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 6. P. 1868—1877.
- [17] Goede O., Blaschke M., Klohs K. H. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 76. N 1. P. 267—280.
- [18] Карбид кремния. М.: Мир, 1972. 386 с.
- [19] Любимский В. М. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 10. С. 3111—3112.
- [20] Van Daal H. J., Knippenberg W. F., Wasscher J. D. // J. Phys. Chem. Sol. 1963. V. 24. N 1—2. P. 109—127.
- [21] Горбань И. С., Губанов В. А., Лысенко В. Т., Плетюшкин А. А., Тимофеев В. Б. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2282—2288.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Киев

Поступило в Редакцию
2 января 1989 г.
В окончательной редакции
7 июля 1989 г.