

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## МНОГОЭКСИТОННО-ПРИМЕСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В 6H-SiC

Богданов С. В., Губанов В. А.

При низких температурах в непрямозонных полупроводниках экситоны связываются в экситонно- и многоэкситонно-примесные комплексы (ЭПК и МЭПК) [1-3]. Исследования таких комплексов в Si и SiC показали, что их стабильность обусловлена сильным вырождением электронной и дырочной зон [3-5]. Для описания МЭПК Кирченовым была предложена оболочечная модель, согласно которой электроны в МЭПК последовательно заполняют одноэлектронные оболочки нейтрального донора (НД), а дырки — дырочные оболочки с симметрией валентной зоны ( $\Gamma_8$  в Si и SiC) [4]. Более сложная структура ЭПК и МЭПК в 3C-SiC вызвала сомнения в применимости модели Кирченова [6, 7], однако детальное пьезоспектроскопическое исследование [3] показало, что основные свойства ЭПК и МЭПК в 3C-SiC хорошо описываются в рамках оболочечной модели. МЭПК обнаружены только в кубических полупроводниках, поэтому представляет интерес исследование таких комплексов в гексагональном 6H-SiC.

Этот политип SiC имеет гексагональную структуру с симметрией  $C_{6v}^+$ , симметрия примесного центра замещения  $C_{3v}$ . В элементарной ячейке имеются три кристаллографически не эквивалентных положения примесного азота, замещающего атом С. Два из них имеют кубическое ближайшее окружение, а третье — гексагональное [8]. Максимум валентной зоны  $\Gamma_9$  находится в центре зоны Бриллюэна. Максимум отщепленной спин-орбитальным взаимодействием валентной зоны  $\Gamma_8^1$  находится на 4.8 мэВ ниже, а максимум отщепленной кристаллическим полем зоны  $\Gamma_8$  на 30 мэВ ниже максимума зоны  $\Gamma_9$  [8]. Три минимума зоны проводимости расположены в точке  $M$  зоны Бриллюэна. В поле примесного азота состояние электронов расщепляется на симметричное  $\Gamma_1$ - и антисимметричное  $\Gamma_3$ -состояния.  $\Gamma_1$ - $\Gamma_3$ -расщепление составляет 13.5 мэВ в НД.<sup>2</sup> Ширина непрямой экситонной зоны составляет 3.024 эВ.

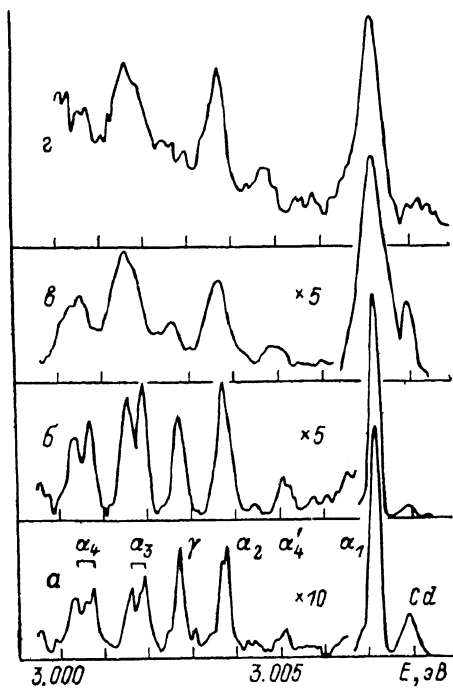
В бесфононной области спектра фотолюминесценции легированного азотом 6H-SiC были обнаружены три линии ( $P$ ,  $R$  и  $S$ ), обусловленные рекомбинацией связанного на примесном азоте экситона [8]. Нами найдены новые линии, расположенные ниже по энергии от  $P$ -линии. На основе анализа спектров фотолюминесценции при различных температурах и плотностях мощности возбуждающего излучения сделан вывод, что эти линии обусловлены рекомбинацией электронов и дырок в МЭПК.

<sup>1</sup> Если классы двойной группы  $C_{6v}'$  [(6mm')] записать в порядке  $e$ ;  $\bar{e}$ ;  $C_3$ ;  $\bar{e}C_3$ ;  $C_3^2$ ;  $\bar{e}C_3$ ;  $3\sigma_2$ ;  $3\bar{e}\sigma_2$ ;  $C_2$ ;  $\bar{e}C_2$ ;  $C_2^2$ ;  $C_6$ ;  $\bar{e}C_6$ ;  $\bar{e}C_6^2$ ;  $3\sigma_4$ ;  $3\bar{e}\sigma_4$ , что согласуется с очередностью перечисления классов группы  $C_{6v}$  (6mm):  $e$ ;  $2C_3$ ;  $3\sigma_2$ ;  $C_2$ ;  $2C_6$ ;  $3\sigma_4$ , следующим из ее записи в виде прямого произведения  $C_{6v} = C_{3v} \times C_2$ , то представление, определяемое характеристиками для классов в том же порядке перечисления 2; -2; 1; -1; 0; 0; 3; -3; 0 в соответствии с общими правилами построения таблиц характеров неприводимых представлений логичнее, на наш взгляд, обозначать символами  $\Gamma_7$  и  $E_1'$ , а не  $\Gamma_8$  и  $E_2'$ , а представление, определяемое характеристиками 2; -2; 1; -1; 0; 0;  $-\sqrt{3}$ ;  $\sqrt{3}$ ; 0, — символами  $\Gamma_8$  и  $E_2'$ , а не  $\Gamma_7$  и  $E_1'$ .

<sup>2</sup> Наши измерения электронного КР в кристаллах 6H-SiC дали величину  $\Gamma_1$ - $\Gamma_3$ -расщепления 13.5 мэВ, что несколько отличается от результата 13.0 мэВ, полученного в работе [9].

Измерения проводились на специально не легированных образцах с концентрацией примесного азота  $10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Образец помещался в оптический гелиевый криостат. Возбуждение осуществлялось гелий-кадмиевым лазером мощностью 10 мВт ( $\lambda=325 \text{ нм}$ ) и импульсным азотным лазером ЛГИ-505 ( $\lambda=337 \text{ нм}$ ,  $\tau=6 \text{ нс}$ ). Излучение фокусировалось в пятно диаметром около 20 мкм, что соответствовало максимальной плотности 5 кВт/см<sup>2</sup> в непрерывном режиме и 1 МВт/см<sup>2</sup> в импульсном режиме. Спектры регистрировались с помощью двойного монохроматора ДФС-24 (обратная линейная дисперсия 0.45 нм/мм) и ФЭУ-79 в режиме синхродетектирования. Временные зависимости исследовались стробоскопическим преобразователем В9-5. Реперами длин волн служили плазменные линии гелий-кадмиевого лазера.

На рисунке представлены спектры фотолюминесценции без участия фона. При изменении температуры от 1.5 до 5 К никаких изменений в спектре не обнаружено, однако при дальнейшем увеличении температуры отношения интенсивности линий  $\alpha_2 \div \alpha_4$  к интенсивности линии  $\alpha_1$  ( $I_{\alpha_2 \div \alpha_4} / I_{\alpha_1}$ ) растут, причем быстрее, чем отношение  $I_{\gamma} / I_{\alpha_1}$ . Наблюдается также сверхлинейная зависимость отношений  $I_{\alpha_2 \div \alpha_4} / I_{\alpha_1}$  и  $I_{\gamma} / I_{\alpha_1}$  от плотности мощности, причем с уменьшением плотности мощности первое отношение падает быстрее, чем второе. Линия  $\alpha_2$  заметно шире, чем линии  $\alpha_1$  и  $\gamma$ , а линии  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$  заметно расщеплены. В спектрах наблюдается также линия  $\alpha'_4$ , причем отношение  $I_{\alpha'_4} / I_{\alpha_4}$  не зависит от температуры и плотности мощности. При возбуждении азотным лазером линии  $\alpha_2 \div \alpha_4$  уширяются и становятся сравнимыми по интенсивности с линией  $\alpha_1$ . Измерения с временным разрешением показывают, что времена жизни ЭПК



Спектр фотолюминесценции 6H-SiC вблизи P-линии.

Т, К: а — 5, б — 5, в — 15, г — 20. W, Вт/см<sup>2</sup>: а —  $1 \cdot 10^2$ , б —  $5 \cdot 10^2$ , в —  $5 \cdot 10^3$ , г —  $1 \cdot 10^6$ .

и МЭПК не превышают нескольких наносекунд. Наиболее интенсивная линия  $\alpha_1$  обусловлена рекомбинацией экситона, связанного на примесном азоте в гексагональном ближайшем окружении [8]. Согласно модели Кирченова, эта линия отвечает переходу  $\{2\Gamma_1; \Gamma_9\} \rightarrow \{\Gamma_1\}$ . Поскольку волновые функции электронов обращаются в нуль, а амплитуда волновой функции дырок невелика вблизи примесного иона, вероятность бесфононной рекомбинации электронов  $\Gamma_3$  с дырками мала. Так, для Si и 3C-SiC отношение интенсивностей переходов, обусловленных рекомбинацией электронов  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_3$ , составляет  $10^{-4}$  и  $10^{-2}$  соответственно [3, 10]. Поэтому мы полагаем, что все линии в бесфононной компоненте связаны с рекомбинацией электронов в состоянии  $\Gamma_1$ . Различие зависимостей интенсивности линий  $\gamma$  и  $\alpha_2 \div \alpha_4$  от температуры и плотности мощности возбуждающего излучения позволяет предположить, что линия  $\gamma$  связана с переходом  $\{\Gamma_1, \Gamma_3; \Gamma_9\} \rightarrow \{\Gamma_3\}$ . Тогда для ЭПК можно получить энергию расщепления термов  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_3$   $9.00 \pm 0.05 \text{ мэВ}$ . Сравнительно большая интенсивность линии  $\gamma$  объясняется сильной неравновесностью ЭПК на примесном азоте в гексагональном ближайшем окружении [8]. Линии  $\alpha_2 \div \alpha_4$  мы связываем с переходами  $\{2\Gamma_1, \Gamma_3; 2\Gamma_9\} \rightarrow \{\Gamma_1, \Gamma_3; \Gamma_9\}$ ,  $\{2\Gamma_1, 2\Gamma_3; 2\Gamma_9, \Gamma_8\} \rightarrow \{\Gamma_1, 2\Gamma_3; \Gamma_9, \Gamma_8\}$  и  $\{2\Gamma_1, 3\Gamma_3; 2\Gamma_9, 2\Gamma_8\} \rightarrow \{\Gamma_1, 3\Gamma_3; \Gamma_9, 2\Gamma_8\}$ . Линиям  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$  должны сопутствовать линии, обусловленные рекомбинацией электрона  $\Gamma_1$  с дыркой  $\Gamma_8$ ,  $\alpha'_3$  и  $\alpha'_4$ . Линия  $\alpha'_4$  действительно наблюдается на 4.8 мэВ выше по энергии, чем линия  $\alpha_4$ , причем отношение интенсивностей этих линий не за-

висит от температуры и плотности мощности. Поскольку конечным состоянием переходов  $\alpha_2 \div \alpha_4$  является комплекс в возбужденном состоянии, определить энергию связи не представляется возможным. Однако для  $\text{Э}_2\text{ПК}$ , учитывая  $\Gamma_1 \div \Gamma_3$ -расщепление ЭПК, мы получили  $E = 11.25 \pm 0.05$  мэВ, что существенно меньше энергии связи ЭПК ( $16.85 \pm 0.05$  мэВ). Аналогичная ситуация имеет место и в Si [<sup>2, 11</sup>] и объясняется тем, что в  $\text{Э}_2\text{ПК}$  заполняется новая ( $\Gamma_3$ ) электронная оболочка. Заметим, что интенсивности линий  $\alpha_2 \div \alpha_4$  весьма близки, а с увеличением температуры наблюдается относительное возрастание, а не убывание, как в Si, интенсивности линий МЭПК с большим числом экситонов. Аналогичное явление наблюдается и в 3C-SiC и обусловлено существенно большими энергиями связи по сравнению с Si, а также приближением системы к квазиравновесию при возрастании температуры вследствие увеличения концентрации свободных экситонов.

При возбуждении азотным лазером (экситонная температура 20 К) интенсивности линий  $\alpha_2 \div \alpha_4$  и  $\alpha_1$  сравнимы, а линия  $\gamma$  не видна на фоне шумов. При плотности мощности возбуждающего излучения 1 МВт/см<sup>2</sup> концентрация рождаемых электронно-дырочных пар на 2 порядка больше концентрации примесного азота, а длина диффузии невелика из-за малого времени жизни, поэтому концентрация как ЭПК, так и МЭПК становится сравнимой с концентрацией примесного азота. Малое время жизни носителей обусловлено процессами безызлучательной рекомбинации.

Уширение и расщепление линий МЭПК обусловлены межчастичным взаимодействием в МЭПК [<sup>3, 11, 12</sup>]. Из теории групп следует, что дополнительное расщепление уровней может возникнуть только в случае, когда имеются две частицы в одновременно незаполненных оболочках. Электроны в состоянии  $\Gamma_1$  не могут вызвать расщепления, поскольку в начальных состояниях оболочка  $\Gamma_1$  полностью заполнена, а в конечных состояниях электрон  $\Gamma_1$  находится на сильно локализованной орбитали и не должен сильно взаимодействовать с другими частицами. Взаимодействие электрона  $\Gamma_3$  с дыркой  $\Gamma_8$  не может отвечать за расщепление, поскольку состояния оболочек  $\Gamma_3$  ( $e$ ) и  $\Gamma_8$  ( $h$ ) не изменяются при переходах  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$ . Поэтому естественно предположить, что расщепление вызывается взаимодействием  $\Gamma_3$  ( $e$ )  $\times$   $\Gamma_9$  ( $h$ ), причем величина расщепления сильно зависит от плотности комплекса, т. е. от числа связанных в комплексе носителей, и достигает 0.5 мэВ в  $\text{Э}_4\text{ПК}$ .

В заключение авторы выражают благодарность И. С. Горбаню, В. Д. Кулаковскому и В. Г. Лысенко за плодотворные обсуждения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Каминский А. С., Покровский Я. Е., Алкеев Н. В. — ЖЭТФ, 1970, т. 59, в. 6, с. 1937—1947.
- [2] Thevalt M. L. W. — Canad. J. Phys., 1977, v. 55, N 17, p. 1463—1480.
- [3] Кулаковский В. Д., Губанов В. А. — ЖЭТФ, 1985, т. 88, в. 3, с. 937—958.
- [4] Kirszonov G. — Canad. J. Phys., 1977, v. 55, N 20, p. 1787—1801.
- [5] Кулаковский В. Д. — Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, в. 4, с. 217—221.
- [6] Dean P. J., Herbert D. C., Bimberg D., Choyke W. J. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, N 24, p. 1635—1638.
- [7] Herbert D. C., Dean P. J., Choyke W. J. — Sol. St. Commun., 1977, v. 24, N 5, p. 383—386.
- [8] Choyke W. J., Patrick L. — Phys. Rev., 1962, v. 127, N 6, p. 1868—1877.
- [9] Dean P. J., Hartman R. L. — Phys. Rev., 1972, v. B5, N 12, p. 4911—4924.
- [10] Thewalt M. L. W. — In: Excitons / Ed. by M. D. Sturge, E. I. Rashba. North-Holland, 1982, p. 393—459.
- [11] Каминский А. С., Карасюк В. А., Покровский Я. Е. — Письма ЖЭТФ, 1981, т. 33, в. 3, с. 141—144.
- [12] Каминский А. С., Карасюк В. А., Покровский Я. Е. — ЖЭТФ, 1982, т. 83, в. 6, с. 2237—2251.