

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ЭКСИТОНЫ, СВЯЗАННЫЕ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ДОНОРАМИ, В 6H-SiC

Крохмаль А. П., Кошеленко В. П.

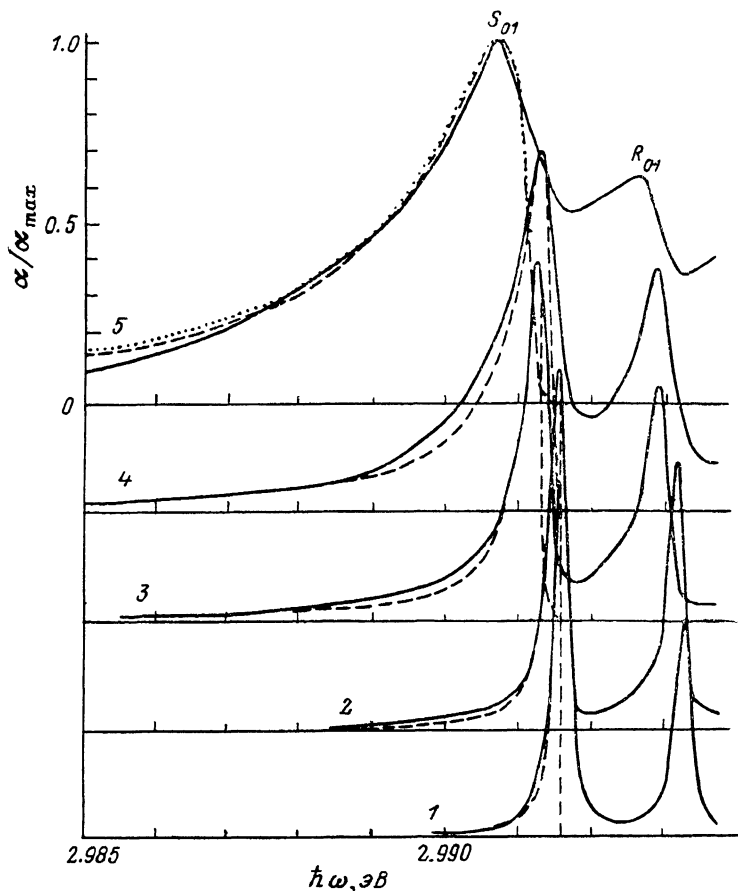
Измерением спектральных контуров R_{01} - и S_{01} -линий поглощения экситонов, связанных с нейтральными донорами (азотом), в 6H-SiC при $T=4.5$ К установлено, что с ростом $N_D - N_A$ их длинноволновые крылья асимметрично деформируются с образованием характерного длинноволнового «хвоста», причем в отличие от аналогичных линий I_2 в CdS максимумы линий смещаются в длинноволновую сторону. Эта особенность спектров поглощения объясняется эффектом Штарка, невозмущенным эффектом экранирования, на экситонах, связанных с нейтральными донорами, в поле заряженных примесей.

Экспериментально показано, что увеличение уровня легирования монокристаллов структуры вюрцита, таких как CdS, различными донорами приводит к качественно одинаковым результатам: линии излучения I_2 экситонов, связанных на нейтральных донорах, смещаются в коротковолновую сторону, а форма линий асимметрично деформируется с образованием характерного длинноволнового крыла [1-3]. Уменьшение энергии связи как свободных, так и связанных на нейтральных донорах экситонов вызвано эффектом экранирования электронами, локализованными на мелких донорах, которые дают существенный вклад в диэлектрическую проницаемость для полупроводников с малой эффективной массой m_e^* в экситонной области [4]. Асимметричное уширение длинноволнового крыла линий связанных экситонов обусловлено эффектом Штарка в поле ионизированных акцепторов и доноров, присутствующих из-за самкомпенсации образцов, причем максимум линий I_2 , согласно [4], должен смещаться в длинноволновую сторону. В CdS эффекты экранирования превосходят штарковский сдвиг, поэтому линии I_2 смещаются в коротковолновую сторону.

В других полупроводниках с относительно большой m_e^* и более глубокими донорами вклад донорных электронов в диэлектрическую проницаемость в экситонной области должен быть незначительным, поэтому эффекты экранирования экситонов не будут определяющими.

Мы исследовали спектральный контур линий поглощения S_{01} и R_{01} , обусловленных возбуждением экситонов, связанных на нейтральных неэквивалентных донорах (азоте), в монокристаллах гексагонального политипа 6H-SiC [5, 6]. Азот замещает в этом политипе равновероятно три кристаллографически неэквивалентных углеродных узла в решетке и создает соответственно три донорных уровня: один — относительно мелкий в неэквивалентном h -положении и два — более глубоких в k -положениях [7, 8]. Образцы 6H-SiC, выращенные из газовой фазы и легированные в процессе роста азотом, имели n -тип проводимости при различной степени компенсации акцепторами, были однородно легированными по объему и свободными от гетероструктур. $N_D - N_A$ находилась в пределах от $2.9 \cdot 10^{17}$ до $6.1 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Так как исследуемые линии поглощения наблюдаются на фоне довольно интенсивной прикраевой полосы поглощения, обусловленной фотоионизацией азота в вышележащую зону проводимости [9], толщина образцов в зависимости от концентрации нейтрального азота изменялась от 1 до 3.7 мм. Измерения спектров поглощения со спектральным разрешением 0.1 мэВ проводились с помощью дифракционного спектрометра с обратной линейной дисперсией 0.3 нм/мм (на базе ДФС-8-2) при $T=4.5$ К и поляризации $E \perp c$.

На рисунке сплошными кривыми показан спектральный ход нормированного к единице коэффициента поглощения в линиях S_{01} и R_{01} для образцов с разной $N_D - N_A$ и различной степенью компенсации. Кривыми 1—4 представлена форма линий для образцов, специально не легированных акцепторами во время роста. Как видно, при $N_D - N_A = 2.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ линии S_{01} и R_{01} весьма близки к симметричным с полушириной $\Delta E \leq 0.3 \text{ мэВ}$. С ростом $N_D - N_A$ на длинноволновом крыле пиков появляется и увеличивается характерный «хвост», асимметрично деформирующий линии, при этом их максимумы смещаются в сторону меньших



Спектральный контур линий поглощения S_{01} и R_{01} в $6H\text{-SiC}$ n -типа в зависимости от $N_D - N_A$ в образцах с разной степенью компенсации и сопоставление их с теоретическими.

Сплошные кривые — поглощение в линиях S_{01} и R_{01} для образцов с $(N_D - N_A) \cdot 10^{17}, \text{ см}^{-3}$: 1 — 2.9, 2 — 8.0, 3 — 37, 4 — 61, 5 — 14; штриховые — теоретический контур линии S_{01} , рассчитанный по (1), для $N_{01} \cdot 10^{17}, \text{ см}^{-3}$: 1 — 1.4, 2 — 2.1, 3 — 3.6, 4 — 7.0, 5 — 14. Точки — теория с учетом связанных DA -пар.

энергий. В образцах, полученных специальным легированием во время роста как азотом, так и алюминием (являющимся мелким акцептором) и имеющих степень компенсации $K \geq 0.33$,¹ наблюдаются сильно деформированные и заметно сдвинутые (около 0.85 мэВ) в низкоэнергетическую сторону линии S_{01} и R_{01} (кривая 5).

Как показано в [4], в полупроводниках с малой m_e^* и мелкими донорами вклад донорных электронов в диэлектрическую проницаемость в экситонной области оказывается существенным и эффекты экранирования проявляются в уменьшении энергии связи экситонов. Например, в $\text{CdS} : \text{Cl}$ и $\text{CdS} : \text{Al}$ линии I_2 заметно смещаются (на ≈ 2 и 3 мэВ соответственно) при концентрациях нейтраль-

¹ Степень компенсации образцов $K \geq 0.33$ оценивалась по отсутствию в спектре ИК поглощения при низких температурах известной полосы 1.33 эВ для $E \parallel c$. Это означает, что в неэквивалентном h -положении практически все доноры компенсированы.

ных доноров около $2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ [1, 2], т. е. вблизи переходов Мотта [10]. В кристаллах 6H-SiC эффективная масса электронов для плотности состояний сравнительно большая — $m_s^* = 0.95m_0$ [11]. Оценки показывают, что в экситонной области для 6H-SiC : N вклад в диэлектрическую проницаемость электронов, локализованных на донорах в неэквивалентных h - и k -положениях, меньше аналогичного для CdS : Cl в 60 раз. Так как боровский радиус доноров в 6H-SiC : N мал — 0.5—0.7 нм [12, 13], в исследованных образцах даже наибольшая концентрация нейтрального азота $N_D - N_A = 6.1 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ далека от эффекта экранирования можно пренебречь.

Асимметричную форму длинноволнового крыла R_{01} - и S_{01} -линий связанных экситонов и низкоэнергетическое смещение их максимумов мы объясняем эффектом Штарка в поле заряженных примесей. В [4] с учетом эффекта Штарка получена спектральная форма линий экситонов, связанных на нейтральных донорах, как функция ΔE — энергии смещения 1S-состояний связанных экситонов относительно невозмущенного состояния

$$I(\Delta E) = CA |\Delta E|^{-7/4} \exp\left(-\frac{4}{3} A |\Delta E|^{-3/4}\right), \quad (1)$$

$$A \equiv \pi N_{ci} a_{Bex} (4E_{Bex})^{3/4},$$

где N_{ci} — концентрация заряженных примесей, a_{Bex} — боровский радиус связанного экситона, E_{Bex} — энергия связи экситона с нейтральным донором, C — константа интегрирования. Расчет проведен с учетом хаотического распределения примесей в кристалле и в приближении, что в эффект Штарка дает вклад только поле одного из ближайших к связанному экситону примесных ионов (независимо от знака заряда), подчиняющихся распределению Пуассона для несвязанных донорно-акцепторных (DA) пар. Этот асимметричный спектр очень чувствителен к концентрации N_{ci} (при данных параметрах связанного экситона a_{Bex} и E_{Bex}), а его максимум лежит на

$$\Delta E = -4 \left(\frac{4\pi}{7} N_{ci}\right)^{4/3} a_{Bex} E_{Bex} \quad (2)$$

ниже энергии 1S-состояния связанного экситона, невозмущенного эффектом Штарка и экранирования. Учет в функции распределения Пуассона также и связанных DA-пар [14] дает дополнительный множитель к (1) $G(T_0, N_A) \times \times \exp[e^2 |\Delta E|^{1/4} / \epsilon_0 k T_0 a_{Bex} (4E_{Bex})^{1/4}]$, который заметного влияния на спектральную форму линий, как и предполагалось в [4], не оказывает (здесь T_0 — температура роста кристалла, N_A — концентрация акцепторов, G — постоянная интегрирования).

На рисунке стрихах показаны рассчитанные по (1) контуры S_{01} -линий поглощения со следующими параметрами связанных экситонов: $E_{Bex} = 32.4$ мэВ, $a_{Bex} = 2$ нм при соответствующих значениях N_{ci} . Здесь нужно иметь в виду, что при количественном сравнении теоретической кривой (1) с экспериментальным контуром линий связанных экситонов a_{Bex} связанного экситона также существенно влияет на форму контура и его не следует заменять, как это сделано в [1, 3], боровским радиусом свободного экситона. В водородоподобном приближении для рассматриваемых возбуждений $a_{Bex} = e^2 / 2\epsilon_0 E_{Bex} = 2.3$ нм при статической диэлектрической постоянной $\epsilon_0^* = 9.66$. Использование ϵ_0^* корректно, так как энергии связи E_{Bex} , а также и E_{ex} свободного экситона меньше минимальной энергии TO -фонона 95 мэВ, а линии R_{01} , S_{01} наблюдаются только при $E \perp c$. Но из-за сравнительно больших поправок центральной ячейки к методу эффективной массы для доноров в неэквивалентных k -положениях ($\Delta_{10} \geq 60$ мэВ [15]) состояния экситонов, связанных с нейтральными донорами, не будут водородоподобными, т. е. a_{Bex} следует ожидать меньше 2.3 нм. Из рисунка (кривая 4) видно, что при $N_D - N_A = 6.1 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ имеет место уширение линий R_{01} , S_{01} , которое мы относим к концентрационному, т. е. волновые функции связанных экситонов при этих концентрациях заметно перекрываются. Поэтому боровский радиус экситонов, связанных в неэквивалентных k -донорах (S -центр), в 6H-SiC мы оценили ана-

логично критерию Мотта [10]: $a_{\text{Бех}} = 0.25N_D^{-1/2} = 2$ нм для $N_D = 2.03 \cdot 10^{18}$ см⁻³ — концентрации нейтрального азота в одном неэквивалентном положении. Из рисунка видно, что при указанных концентрациях N_{Cl} теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными, что отражает, по-видимому, реальные концентрации акцепторов в образцах, так как с увеличением уровня легирования кристаллов 6H-SiC азотом растет и концентрация неконтролируемых компенсирующих акцепторов, при этом $N_A = 1/2N_{\text{Cl}}$.

Таким образом, на примере 6H-SiC впервые в легированных полупроводниках наблюдается эффект Штарка, невозмущенный эффектом экранирования, на экситонах, связанных с нейтральными донорами, в поле заряженных примесей.

Этот вывод существен для практики, так как может позволить в кристаллах 6H-SiC *n*-типа, легированных азотом, бесконтактным способом определять концентрацию неконтролируемых акцепторов по формуле (2), измеряя для этого только длинноволновое смещение линий поглощения R_{01} , S_{01} или резонансных им линий люминесценции R_0 , S_0 .

Список литературы

- [1] Kukimoto H., Shionoya S., Toyotomi S. // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 28. N 1. P. 110—119.
- [2] Гросс Е. Ф., Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., Усаров Е. Н. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 7. С. 1255—1262.
- [3] Якобсон М. А., Карпенко С. Л. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 162—164.
- [4] Nishimura E. // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 28. N 1. P. 120—127.
- [5] Горбань Н. С., Крохмаль А. П. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 3. С. 905—906.
- [6] Крохмаль А. П. // УФЖ. 1981. Т. 26. В. 3. С. 418—421.
- [7] Вакуленко О. В., Лысый В. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 8. С. 2514—2515.
- [8] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Петренко Т. Л. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 8. С. 2531—2532.
- [9] Виолина Г. Н., Селезнев Б. И., Таиров Ю. М. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 9. С. 1821—1822.
- [10] Mott N. F. // Phil. Mag. 1961. V. 6. N 62. P. 287—309.
- [11] Добролеж С. А., Зубкова С. М., Кравец В. А. и др. Карбид кремния. Киев, 1963. 315 с.
- [12] Вейндер А. И. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 1. С. 70—74.
- [13] Карбид кремния. М., 1973. 386 с.
- [14] Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М., 1984. 263 с.
- [15] Collwell P. J., Klein M. V. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 2. P. 498—515.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Получена 9.03.1989
Принята к печати 1.12.1989