

Примесное оптическое поглощение и структура зоны проводимости в 6H-SiC

© И.С. Горбань[†], А.П. Крохмаль[†]

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина

(Получена 27 февраля 2001 г. Принята к печати 2 апреля 2001 г.)

В кристаллах 6H-SiC *n*-типа проводимости, легированных азотом, исследованы спектры поглощения для ориентаций электрического поля световой волны (E) относительно оптической оси (C) $E \parallel C$ и $E \perp C$ от ближней инфракрасной области до фундаментальной полосы. Впервые при $E \parallel C$ исследована слабая полоса поглощения с максимумом при 2.85 эВ. Все наблюдаемые полосы поглощения обусловлены фотоионизацией доноров (азота) с переходом электронов в вышележащие минимумы зоны проводимости, расположенные в разных критических точках зоны Бриллюэна. На основании анализа полученных новых данных, а также известных экспериментальных данных по фотоионизации азота и имеющихся теоретических данных по структуре зоны проводимости для 6H-SiC предложено расположение и симметрия дополнительных экстремумов зоны проводимости в зоне Бриллюэна.

1. Введение

Для полупроводниковой электроники и оптоэлектроники, работающей в экстремальных условиях и режимах, карбид кремния находит все большее применение [1,2]. Однако, несмотря на достигнутые определенные успехи в технологии, а также в исследовании электрофизических и оптических свойств 6H-SiC — одного из наиболее распространенных политипов карбида кремния — энергетическая структура его электронных зон, особенно зоны проводимости, остается недостаточно изученной. В последнее время большинство исследователей находят, что абсолютный минимум зоны проводимости в 6H-SiC локализован не в точке M [3-7], а на линии $M-L$ в точке U зоны Бриллюэна [8], образуя двухдолинный минимум, при этом точка M является седловидной [9-13]. Относительно других, более высоко расположенных, экстремумов зоны проводимости или дополнительных краев зон наиболее надежно известно (для некоторых из них) только энергетическое положение [14-16]. Локализация дополнительных экстремумов зоны проводимости в k -пространстве приведена в теоретических работах [7,10], а их симметрия указана только в точках Γ , M и K зоны Бриллюэна [10], причем различные теоретические подходы дают сильный разброс их энергетических положений. Это затрудняет идентификацию главных особенностей зоны проводимости, проявляющихся в спектрах собственного поглощения, отражения, а также электроотражения [14,17-19].

В настоящей работе для анализа энергетической структуры зоны проводимости в 6H-SiC использованы проявления ее особенностей в спектрах примесного оптического поглощения, обусловленного фотоионизацией азота (основной донорной примеси в SiC) с переходом электронов в вышележащие минимумы зоны проводимости. Указанный подход требует наиболее полного знания спектров поглощения при поляризации вектора электри-

ческого поля световой волны E не только относительно оптической оси C , совпадающей с главной кристаллофизической осью C_6 (осью Z), но и относительно кристаллофизических осей X и Y . Следует отметить, что ранее в 6H-SiC в поляризации $E \parallel C$ интенсивно исследовались главным образом очень сильная дублетная инфракрасная (ИК) полоса [16,20-27] с энергией максимумов 1.39 эВ при азотных температурах, а также в поляризации $E \perp C$ значительно менее интенсивные и более широкие полосы 2 эВ [15,20,26-28] и 3 эВ [29]. Более слабые полосы, обусловленные фотоионизацией азота с переходом электронов в другие высоколежащие минимумы зоны проводимости, не исследовались. Это ограничивает набор экспериментальных данных об энергетическом положении и параметрах дополнительных краев зоны проводимости.

2. Результаты эксперимента

Мы исследовали спектры коэффициента поглощения α легированных в процессе роста азотом кристаллов 6H-SiC *n*-типа проводимости в широкой спектральной области (от ближней ИК до фундаментальной полосы) в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$. В последнем случае вектор электрического поля световой волны E был ориентирован параллельно кристаллофизическим осям X и Y , или направлениям $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ и $\langle 01\bar{1}0 \rangle$. Исследуемые образцы представляли собой монокристаллические пластинки (параллелепипеды), ориентированные по кристаллофизическим осям X , Y и Z , однородно легированные по объему с концентрацией электронов $n = N_D - N_A$ от $2.9 \cdot 10^{17}$ до $6.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и свободные от политипных гетероструктур. Для измерения поглощения в ближней ИК области при $E \parallel C$ от исследуемых образцов (с разной концентрацией нейтрального азота) отрезались тонкие пластинки толщиной от 50 до 150 мкм. В остальных случаях толщина образцов в направлении проходящего света составляла от 0.4 до 4 мм. Исследо-

[†] E-mail: krokhmal@mail.univ.kiev.ua

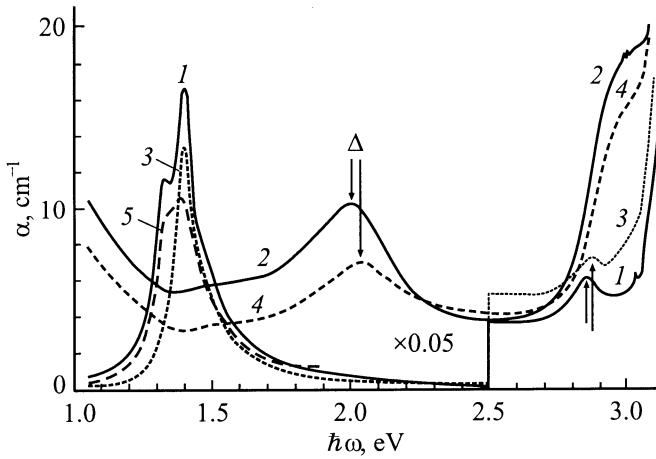


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов n - $6H$ - SiC для двух поляризации. 1, 2 — спектры кристаллов n -типа проводимости, специально не легированных акцепторной примесью. (3–5) — спектры кристаллов n -типа проводимости, специально легированных алюминием. (1–4) — $T = 77$ К: 1, 3 — $E \parallel C$; 2, 4 — $E \perp C$. 5 — $T = 295$ К, $E \parallel C$.

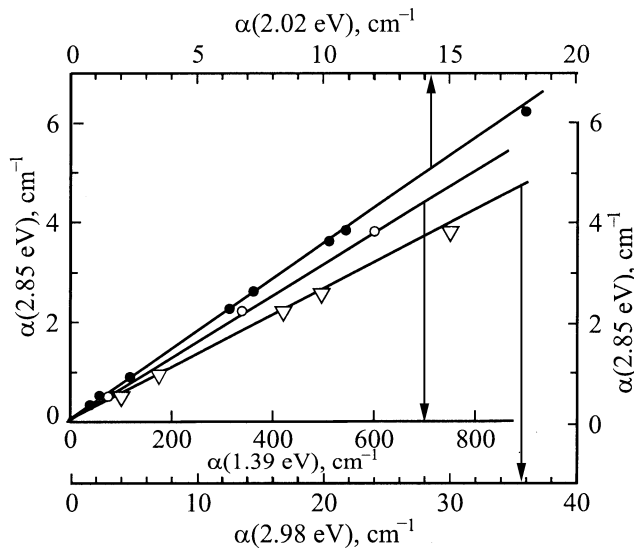


Рис. 2. Корреляция коэффициента поглощения в максимуме полосы 2.85 эВ для кристаллов с различным уровнем легирования азотом с коэффициентами поглощения в максимумах полос 1.39 , 2.02 и 2.98 эВ.

вания проводились при температурах $T = 4.5$, 77 и 295 К с помощью нестандартного дифракционного монохроматора с обратной линейной дисперсией 3 нм/мм и модернизированного дифракционного спектрометра на базе ДФС-8-2 с обратной линейной дисперсией 0.3 нм/мм.

На рис. 1 (кривые 1, 2) показаны типичные спектры поглощения кристаллов $6H$ - SiC n -типа проводимости для двух поляризации $E \parallel C$ и $E \perp C$ при $T = 77$ К. Понижение температуры кристаллов до 4.5 К практически не влияет на спектр поглощения. В поляризации $E \parallel C$ кроме хорошо известной очень сильной

дублетной ИК полосы [16,20–27,30] в спектре поглощения всех исследуемых кристаллов мы, по-видимому, впервые исследуем очень слабую полосу с максимумом при энергии фотонов $\hbar\omega = 2.85$ эВ [20,31] и полушириной $\Delta\hbar\omega \approx 0.10$ эВ. Коэффициент поглощения α в максимуме этой полосы в ~ 150 раз меньше, чем в максимуме полосы $\hbar\omega \approx 1.39$ эВ, и увеличивается пропорционально росту $n = N_D - N_A$ в образцах, как это имеет место для полос $\hbar\omega = 1.39$ и 2.02 эВ [26]. На рис. 2 для 8 образцов с различным уровнем легирования азотом показана связь коэффициента поглощения в максимуме полосы 2.85 эВ с коэффициентами поглощения как в полосе 1.39 эВ, так и в полосах при поляризации $E \perp C$ с максимумами при 2.02 эВ [15,20,26–28] и 2.98 эВ [29]. Она оказалась линейной. Это дает основание считать, что полосы с максимумами 1.39 , 2.02 , 2.85 и 2.98 эВ имеют единую химическую природу, т.е. обусловлены азотом. Здесь нужно отметить, что ИК полоса обусловлена прямыми разрешенными в дипольном приближении переходами электронов из трех неэквивалентных нейтральных h - и $2k$ -доноров с гексагональной и кубической координацией ближайшего окружения соответственно в вышерасположенный в точке M минимум зоны проводимости [16,27,30]. При низких температурах и указанных концентрациях нейтрального азота рассматриваемые переходы осуществляются только из $1s(A_1)$ -состояний, отщепленных орбитально-долинным взаимодействием [27]. Суммарная сила осциллятора для этих переходов составляет 0.72 [26]. Полуширина полосы при $\hbar\omega = 2.85$ эВ несколько меньше дублетной ИК полосы ($\Delta\hbar\omega \approx 0.17$ эВ). Можно полагать что эта полоса также обусловлена фотоионизацией азота в h - и $2k$ -положениях, но в более высоко расположенный минимум зоны проводимости, лежащий тоже в точке M и с параметрами, не сильно отличающимися от параметров минимума [16,30], ответственного за ИК полосу. В таком случае эта полоса должна по форме напоминать ИК полосу, т.е. быть дублетной и иметь аналогичное [22–27] температурное перераспределение компонент. В экспериментах этого не наблюдается. Сила осциллятора для обсуждаемых переходов в полосе $\hbar\omega = 2.85$ эВ, определенная нами, составляет $(1.75 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$. Это наводит на мысль, что полоса обусловлена запрещенными в дипольном приближении переходами. Если допустить, что полоса $\hbar\omega = 2.85$ эВ, как и ИК полоса, состоит из двух компонент, максимумы которых отстоят на ~ 60 мэВ [27,30] и которые в силу запрещенных переходов имеют примерно равную интенсивность, то разделить компоненты можно только в том случае, если самые мелкие h -доноры окажутся полностью компенсированными. В нашем распоряжении были такие кристаллы, специально легированные в процессе роста как азотом, так и алюминием — мелким акцептором в SiC . На рис. 1 кривой 3 показан спектр поглощения одного из таких кристаллов $6H$ - SiC . Достаточное количество акцепторов привело к полной компенсации мелких h -доноров (азота) с энергией ионизации $E_D^h = 0.081$ эВ [23,31,32] (по данным [5,33] $E_D^h = 0.101$ эВ) и, как следствие, к исчезно-

вению при $T \lesssim 80$ К в ИК полосе h -компоненты 1.33 эВ. Однако при $T = 295$ К в ИК полосе присутствуют обе компоненты (кривая 5), но только с противоположным соотношением интенсивностей, чем для "обычных" (специально не легированных акцепторами) кристаллов [16,22–27]. Следует отметить, что отсутствие в ИК полосе компоненты $\hbar\omega = 1.33$ эВ в спектре компенсированного кристалла еще раз убедительно доказывает: эта компонента обусловлена фотоионизацией азота, занимающего именно h -положение, а компонента 1.39 эВ — фотоионизацией азота в $2k$ -положениях. Вклад в компоненту $\hbar\omega = 1.33$ эВ в компенсированных кристаллах при $T = 295$ К дают исключительно переходы из возбужденных $1s(E)$ -состояний доноров в $2k$ -положения, которые практических совпадают по энергии с $1s(A_1)$ -состоянием в h -положении. Необходимо отметить, что низкоэнергетическая компонента в ИК полосе при $\hbar\omega = 1.25$ эВ, наблюдавшаяся ранее при комнатных температурах в сильно легированных азотом кристаллах 6H-SiC с концентрацией электронов $n > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [20,21], не связана с двухдолинной (camel's back) структурой абсолютного минимума зоны проводимости, как считают в [34],¹ а вызвана зона-зонами переходами [20,24].

Полоса $\hbar\omega = 2.85$ эВ в компенсированных кристаллах наблюдается на более крутом прикраевом склоне, обусловленном, по-видимому, фотонейтрализацией ионизированных акцепторов с переходом электронов в зону проводимости, и смещена примерно на 30 мэВ в высокоэнергетическую сторону (кривая 3). Если вычесть этот фон, то максимум исследуемой полосы, вопреки ожиданиям, практически не смещается. Это определенно указывает на отсутствие вклада h -компоненты в полосу 2.85 эВ как в компенсированных, так и в обычных кристаллах n -6H-SiC.

На рис. 1 (кривая 2) показан типичный для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ спектр поглощения кристаллов 6H-SiC с $n \approx (1-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температуре $T = 77$ К. Следует отметить, что ранее полосы поглощения при $\hbar\omega = 2.02$ эВ [15,26,27] и $\hbar\omega = 2.98$ эВ [29] исследовались отдельно и в ограниченных спектральных интервалах. Вследствие этого оказались упущенными из вида некоторые особенности этого спектра. Так, ранее указывалось (например [15,26]), что полоса 2.02 эВ наблюдается на фоне неизвестного происхождения и имеет

¹ Расчеты дают высоту барьера между двумя симметричными долинами в U -точках и "седлом" в M -точке от 3.8 до 5.7 мэВ [35,10,12,13], который при уровне легирования донорами $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ уменьшается до 1.3 мэВ [36]. В [20] исследованы спектры поглощения кристаллов 6H-SiC n -типа проводимости с концентрацией свободных носителей заряда именно такого порядка. Эти спектры [20] недавно интерпретированы в [34] с учетом двухдолинной структуры зоны проводимости. Столь малая энергетическая разность не может быть обнаружена в спектрах поглощения в виде весьма широкой полосы ($\Delta\hbar\omega \approx 0.17$ эВ). Даже в экспериментах по гидростатическому сжатию кристаллов 6H-SiC при $T = 29$ К и исследовании очень узких PRS-линий фотолуминесценции экситонов, связанных на нейтральных донорах (азот), не обнаружено доказательств двухдолинной структуры минимума зоны проводимости [35].

уширенное длинноволновое крыло. Из спектра видно, что широкая полоса с максимумом при $\hbar\omega = 2.02$ эВ частично перекрывается с более интенсивной и широкой прикраевой полосой с максимумом при $\hbar\omega = 2.98$ эВ, а также с коротковолновым хвостом полосы поглощения, обусловленной фотоионизацией азота с переходом электронов в абсолютный минимум зоны проводимости [37]. Это частичное перекрытие широких полос и обуславливает общий фон поглощения. Более того, достаточно резкий изгиб кривой поглощения при $\hbar\omega = 1.37$ эВ (с небольшим перегибом при 1.49 эВ), по всей видимости, указывает на присутствие в этой спектральной области, как минимум, еще одной более широкой и слабой полосы поглощения (возможно, с максимумом при $\hbar\omega \approx 1.9$ эВ), которая искажает форму низкоэнергетического крыла полосы 2.02 эВ.

Полоса 2.02 эВ обусловлена также фотоионизацией трех неэквивалентных h - и $2k$ -доноров азота при переходе электронов в вышележащий минимум зоны проводимости с параметрами [15], сильно отличающимися от параметров минимума, ответственного за ИК полосу при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ [16,30]. Поэтому полоса $\hbar\omega = 2.02$ эВ должна состоять из двух широких компонент и выглядеть бесструктурной. В кристаллах n -6H-SiC, сильно компенсированных алюминием, из-за отсутствия h -компоненты максимум полосы смещен при $T = 77$ К на $\Delta \approx 35$ мэВ

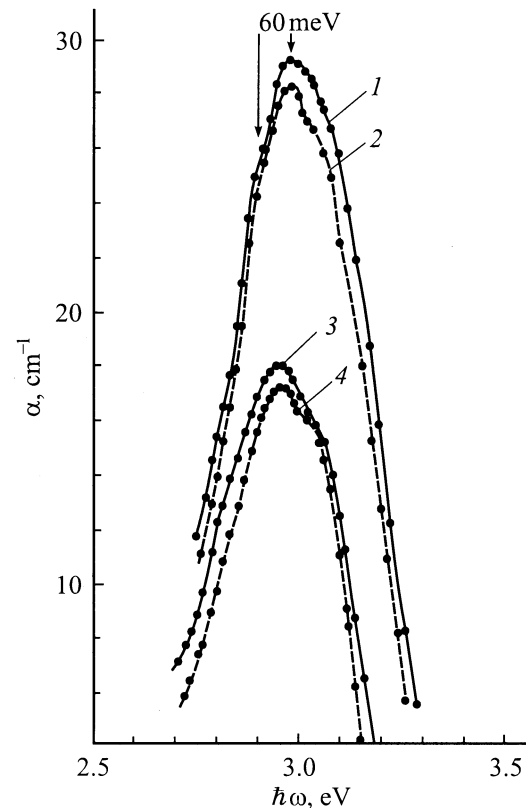


Рис. 3. Спектры поглощения выделенной прикраевой полосы поглощения при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$. 1, 3 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{Y}$; 2, 4 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{X}$. T , К: 1, 2 — 77; 3, 4 — 295. Кривые 1, 2 смещены по шкале ординат вверх на 10 см^{-1} .

в сторону более высоких энергий относительно обычно наблюдаемой полосы 2.02 эВ (рис. 1, кривая 4). Это указывает на наличие вклада h -компоненты в обсуждаемую полосу в обычных кристаллах n -типа проводимости.

На рис. 3 показана прикраевая примесная полоса с максимумом при $\hbar\omega = 2.98$ эВ. Она выделена методом вычитания из кривой поглощения кристалла n -типа проводимости собственного поглощения в кристалле p -типа при 77 и 295 К для двух поляризаций $\mathbf{E} \parallel X$ и $\mathbf{E} \parallel Y$. Полоса 2.98 эВ оказалась неэлементарной и состоящей, как минимум, из трех компонент. Полуширина полосы составляет ~ 0.37 эВ. При $\mathbf{E} \parallel Y$ отчетливо виден перегиб вблизи 2.92 эВ, который наблюдается и в выделенной полосе при $\mathbf{E} \perp C$. В сильно компенсированных кристаллах указанный перегиб отсутствует. Это означает что полоса при $\hbar\omega = 2.92$ эВ обусловлена переходами из $1s(A_1)$ -состояний h -доноров. При $\mathbf{E} \parallel X$ и $T = 77$ К отчетливо наблюдается еще и полоса при $\hbar\omega = 3.06$ эВ. Следует отметить, что при $T = 295$ К и $\mathbf{E} \parallel X$ исследуемая полоса также дублетная, причем температурное смещение максимума в сторону меньших энергий составляет ~ 20 мэВ. Хотя полностью форму полосы выделить трудно, мы все же оценили силу осциллятора для переходов в исследуемой полосе: $f \approx 0.12$.

3. Обсуждение результатов

Столь богатый в структурном и поляризационном отношениях спектр поглощения кристаллов $6H$ -SiC n -типа проводимости, легированных азотом, трудно объяснить в минизонной модели зоны проводимости [26,38]. В этой модели полоса $\hbar\omega = 1.39$ эВ соответствует разрешенным дипольным переходам электронов из нечетной (1-й) в четную (2-ю) минизону, а полоса $\hbar\omega = 2.02$ эВ — запрещенным переходам в нечетную (3-ю) минизону. Следующая полоса $\hbar\omega = 2.85$ эВ при $\mathbf{E} \parallel C$ должна соответствовать разрешенным переходам в более высоколежащую четную (4-ю), а полоса $\hbar\omega = 2.98$ эВ при $\mathbf{E} \perp C$ — запрещенным переходам в нечетную (5-ю) минизону. Силы осцилляторов соответствующих полос резко не согласуются с данной моделью. Кроме того, трудно объяснить разрывы ~ 1 эВ в электронном спектре структурным сверхрешеточным потенциалом, так как соответствующие структурные факторы пренебрежимо малы [39].

Волновую функцию связанного электрона мелкого донора в многодолинных полупроводниках обычно строят из блоховских волн у дна зоны проводимости идеальной решетки, считая коэффициенты разложения C_k^l в исходной примесной функции

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{k,l} C_k^l \Psi_k^l(\mathbf{r}) \quad (1)$$

очень малыми везде, кроме непосредственной окрестности точек локализации абсолютного минимума зоны проводимости. Для донорных центров большого радиуса

(боровский радиус $a_B \approx 20-50$ Å), когда $\Delta k a_B \gg 1$ (здесь $\Delta \mathbf{k}$ — разность волновых векторов между различными минимумами в зоне проводимости) — это является хорошим приближением [40,41]. Для центров малого радиуса (боровский радиус a_B порядка постоянной решетки, т.е. $\Delta k a_B \gtrsim 1$) вклад в волновую функцию $\Psi(\mathbf{r})$ будут давать слагаемые и от других минимумов зоны проводимости. Так как для центров малого радиуса область локализации примесной волновой функции в \mathbf{k} -пространстве велика, переходы электронов с таких донорных центров могут осуществляться также и в минимумы зоны проводимости, расположенные в других точках зоны Бриллюэна.

Эффективный боровский радиус рассматриваемых донорных состояний в $6H$ -SiC по эмпирическим оценкам [42] для h -положения составляет $a_B^h = 7.7$ Å, а для k -положений — $a_B^k = 6.1$ Å. Эти оценки согласуются с экспериментальными значениями 7 Å [43] и 5 Å [44]. Таким образом, для наиболее близкой к абсолютному минимуму критической точки L критерий Киттеля–Митчелла [40,41] для доноров в h -положении составляет $\Delta k_{M-L} a_B^h = 1.6$. Для наиболее далеких точек Γ и A — $\Delta k_{M-\Gamma} a_B^h = 9.09$ и $\Delta k_{M-A} a_B^h = 9.23$, т.е. остается значительно больше 1. Для более глубоких доноров в k -положениях с энергиями ионизации $E_D^{k_1} = 0.1376$ эВ и $E_D^{k_2} = 0.1424$ эВ [23,31,32] (или $E_D^{k_1} = 0.158$ эВ и $E_D^{k_2} = 0.163$ эВ [33]) эти значения критерия в ~ 1.7 раза меньше, чем для h -положения. Следовательно, вклад в волновую функцию доноров (1) в k -положениях в той или иной мере дают все минимумы зоны проводимости в зоне Бриллюэна, а для более мелкого донора в h -положении — только минимумы зоны проводимости, расположенные вблизи абсолютного. Интенсивность и форма соответствующих полос поглощения будут существенно зависеть от правил отбора, амплитуды плотности вероятности примесной волновой функции в окрестности локализации соответствующего минимума в зоне Бриллюэна и от плотности состояний в данном минимуме. С этой точки зрения находит объяснение природа слабой одиночной полосы $\hbar\omega = 2.85$ эВ при $\mathbf{E} \parallel C$.

Γ -точка. Мы считаем, что в формирование полосы $\hbar\omega = 2.85$ эВ вносят вклад переходы только при фотоионизации азота в k -положениях с переходом электронов в минимум зоны проводимости в Γ -точке зоны Бриллюэна. Правила отбора при фотоионизации доноров в общем случае определяются группой G^* пересечения элементов симметрии группы волнового вектора G_k , к звезде которого принадлежит данный минимум зоны проводимости, и точечной группы позиционной симметрии донора G . Точечные примесные центры замещения в $6H$ -SiC (класс C_{6v}) имеют симметрию C_{3v} . Следовательно, при фотоионизации доноров переходы в центре зоны Бриллюэна ($G_k \subset C_{6v}$) могут наблюдаться в поляризации $\mathbf{E} \parallel C$ только лишь между состояниями доноров $1s(A_1)$ и зонными состояниями Γ_1^* группы G^* . Редукция представлений Γ_1^* к группе G_k дает симметрию зонных состояний Γ_1 или Γ_2 .

Теоретические расчеты энергетического спектра для 6H-SiC, выполненные в [3] только для некоторых симметричных точек зоны Бриллюэна, дали для нижнего минимума зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна симметрию Γ_1 , а для вышележащего — Γ_4 . В [7] проведены расчеты более качественно, но, к сожалению, не указана симметрия неприводимых представлений для особенностей зоны проводимости в критических точках зоны Бриллюэна и не приведены энергии особенностей ни в Γ -, ни в M -точках зоны Бриллюэна. В [10] для нижнего минимума указана симметрия Γ_4 , а для следующих двух, более высоких, — Γ_1 .

Минимум зоны проводимости симметрии Γ_1 , по нашим данным, лежит выше абсолютного на энергию $\Delta E \approx 2.43$ эВ при $T \lesssim 80$ К. Эту величину мы оценили из энергетического положения максимума сечения фотоионизации доноров в k -положениях согласно $\hbar\omega = (10/9)(\Delta E + E_D)$ [45], где ΔE — зазор между абсолютным и вышележащими минимумами, E_D — энергия уровня относительно абсолютного минимума. С учетом ширины запрещенной зоны $E_g = 3.10$ эВ прямая запрещенная зона $\Gamma_{6v} - \Gamma_{1c}$ для 6H-SiC при $T \lesssim 80$ К получается равной 5.53 эВ. Эта величина хорошо согласуется с особенностью при 5.5 эВ в спектрах поглощения и отражения для $\mathbf{E} \perp C$, наблюдаемых при комнатной температуре [17,18], а также с соответствующими теоретическими значениями зазора $\Gamma_{6v} - \Gamma_{1c} = 5.28$ и 5.70 эВ [10]. С точки зрения данной идеологии и с учетом расчетов зон [3,10] мы будем классифицировать симметрию экспериментально проявляющихся других минимумов зоны проводимости в 6H-SiC.

M-точка. Так как волновые функции доноров в 6H-SiC в основном сконструированы из зонных состояний симметрии $M(U)$, правила отбора при фотоионизации доноров с переходом электронов в вышележащие зоны проводимости в точке M будут определяться, скорее, группой $G_k \subset C_{2v}$. Если ориентировать элементы симметрии σ'_v группы C_{2v} по элементам σ'_v группы C_{6v} ,² то в группе C_{2v} , что весьма существенно во избежание имеющейся путаницы в обозначениях представлений, координата X преобразуется по неприводимому представлению M_3 , а Y — по M_4 . Таким образом, соотношения совместности на линии $\Gamma - M(\Sigma)$ следующие:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\rightarrow M_1, \Gamma_2 \rightarrow M_3, \Gamma_3 \rightarrow M_2, \Gamma_4 \rightarrow M_4, \\ \Gamma_5 &\rightarrow M_1 + M_2, \Gamma_6 \rightarrow M_3 + M_4. \end{aligned} \quad (2)$$

Если принять зону Γ_{1c} [3] за нижнюю в Γ -точке, то с учетом (2) в 6H-SiC абсолютный минимум зоны проводимости должен иметь симметрию $U_1(M_1)$. В таком случае, согласно правилам отбора, переходы из $1s(A_1)$ -состояний доноров в h - и k -положениях в зону проводимости $U_1(M_1)$ могут наблюдаться только в поляризации $\mathbf{E} \parallel Z(C)$. Эксперименты показывают [21,37],

² Мы пользуемся корректным порядком записи классов элементов симметрии и, соответственно, неприводимых представлений для группы C_{6v} [46].

что переходы в абсолютный минимум наблюдаются только при $\mathbf{E} \perp C$, т.е. переходы осуществляются в зону проводимости симметрии U_3 или U_4 . Расчеты [3,10] дали для минимума зоны проводимости в 6H-SiC также симметрию M_4 , поэтому согласно (2) нижний минимум в Γ -точке должен быть Γ_4 , как и указано в [10]. Необходимо обратить внимание, что расчет в [3] дает симметрию верхней валентной зоны Γ_1 , а эксперимент дает без учета спина Γ_6 [4,47], поэтому, очевидно, в [3] для зоны проводимости обозначения неприводимых представлений для полос Γ_{1c} и Γ_{4c} перепутаны. Таким образом, анализ экспериментальных и теоретических данных показывает, что нижний край зоны проводимости в Γ -точке имеет симметрию Γ_4 , прямые переходы в который с донорных состояний $1s(A_1)$ запрещены в дипольном приближении в любой поляризации.

ИК полоса поглощения наблюдается только при $\mathbf{E} \parallel C$, поэтому с учетом вышесказанного фотоионизация доноров происходит с переходом электронов в вышележащую зону проводимости M_1 . Межзонные прямые переходы электронов между зонами $M_{4c} \rightarrow M_{1c}$ правилами отбора запрещены в поляризации $\mathbf{E} \parallel C$, что и подтверждается экспериментально. Исследуя температурную зависимость поглощения в ИК полосе, авторы [25] пришли к выводу, что указанные межзонные переходы запрещены. В [24] все же удалось наблюдать при 900 К в поляризации $\mathbf{E} \parallel C$ слабую дополнительную полосу поглощения при 1.24 эВ, связанную с межзонными переходами (в [20,21] при больших концентрациях азота наблюдаемая полоса, очевидно, вызвана нарушением правил отбора по \mathbf{k}). Положение минимума M_1 , оцененное нами по [45] как для полосы 1.33 эВ, так и для 1.39 эВ, лежит выше абсолютного на 1.12 эВ, что совпадает с зазором $E_0 = 1.11$ эВ, полученным в [30] из анализа формы указанных полос поглощения. С учетом E_g зазор $\Gamma_{6v} - M_{1c}$ при $T \lesssim 80$ К равен 4.22 эВ и хорошо согласуется с энергией высокоэнергетического края поглощения 4.1 эВ, наблюдаемого при $T = 300$ К [14]. Следует отметить, что ИК полоса содержит еще одну более высокоэнергетическую и слабую компоненту с максимумом при $\hbar\omega \approx 1.49$ эВ. Данная полоса поглощения присутствует во всех исследованных нами образцах n -6H-SiC, и мы не наблюдали заметного изменения ее интенсивности от образца к образцу. Возможно, данная полоса обусловлена сверхрешеткой. Энергетический интервал между максимумами полос $\Delta E = 0.09$ эВ вполне отвечает разумной величине разрыва электронного спектра сверхрешеточным структурным потенциалом.

Полосу $\hbar\omega = 2.98$ эВ мы относим к фотоионизации азота в h - и k -положениях при переходе электронов в зону проводимости симметрии M_4 , которая согласно правилам отбора должна наблюдаться в поляризации $\mathbf{E} \parallel Y$. Расчеты в [3,10] указывают также на наличие следующей вышележащей зоны проводимости симметрии M_4 . Полоса при 3.06 эВ согласно правилам отбора соответствует переходам в зону M_3 . Оценки показывают, что край зоны M_4 лежит при $T \lesssim 80$ К выше абсолютного минимума

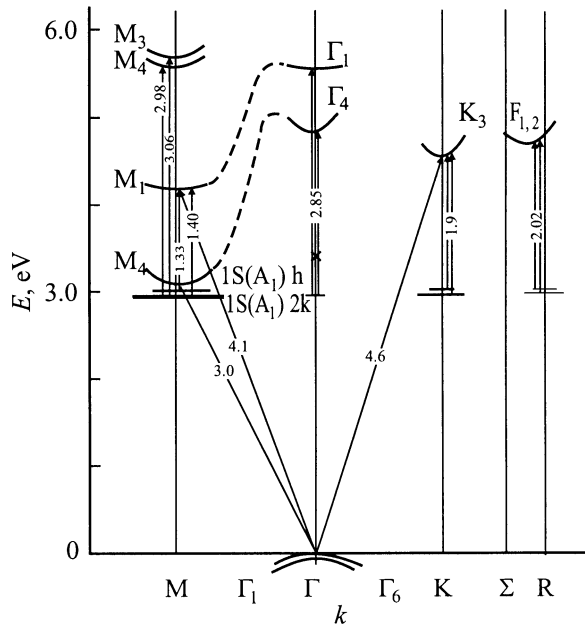


Рис. 4. Фрагмент структуры зоны проводимости $E(k)$ в $6H$ -SiC. Вертикальными стрелками указаны энергии переходов с уровней азота в соответствующие минимумы зоны проводимости при $T = 77$ К. Косые стрелки соответствуют переходам, наблюдаемым в собственном поглощении при $T = 300$ К [9]. Длиной и толщиной энергетических уровней схематически представлены протяженность и плотность вероятности примесной волновой функции в окрестности локализации соответствующих минимумов зоны проводимости для $1S(A_1)$ -состояний доноров в неэквивалентных h - и $2k$ -положениях.

на ~ 2.54 эВ. В пользу такой интерпретации говорит оценка силы осциллятора $f \approx 0.12$ для переходов в данной полосе. Так как \mathbf{k} — все же не очень "хорошее" квантовое число для доноров, поэтому полосы поглощения в зоны M_4 и M_3 полностью в поляризациях $\mathbf{E} \parallel Y$ и $\mathbf{E} \parallel X$ не разделяются, а только "чувствуют" соответствующие поляризации. Малый энергетический зазор между зонами $M_{4c} - M_{3c}$ $\Delta E \approx 0.08$ эВ так же, возможно, обусловлен сверхрешеткой [7].

F-точка. Полоса поглощения $\hbar\omega = 2.02$ эВ по данным [31] наблюдается как при $\mathbf{E} \perp C$, так и при $\mathbf{E} \parallel C$. Кроме того, мы не обнаружили чувствительности данной полосы к поляризациям $\mathbf{E} \parallel Y$ и $\mathbf{E} \parallel X$. Деполяризованные переходы могут наблюдаться только при переходе электронов с доноров в минимум, расположенный в F -точке, т.е. на линии $R - \Sigma$, и группа G^* соответствует симметрии C_3 с плоскостью отражения ($\sigma_v' | 0$). Так как в полосу $\hbar\omega = 2.02$ эВ вносят вклад переходы из h -доноров, соответствующий минимум зоны проводимости должен быть не очень удален от точки M . Оценки показывают, что минимум лежит выше абсолютного на 1.68 эВ. С учетом E_g зазор $\Gamma_{6v} - F_{c1,2} = 4.78$ эВ.

K-точка. Согласно [3,10], минимум зоны проводимости в K -точке имеет симметрию K_3 . Переходы из состояний доноров $1S(A_1)$ в зону проводимости K_3

($G_k \subset C_{3v}$) правилами отбора разрешены при $\mathbf{E} \perp C$. Возможно, что проявляющаяся дополнительная широкая и слабая полоса при $\mathbf{E} \perp C$ с предполагаемым максимумом при $\hbar\omega \approx 1.9$ эВ обусловлена фотоионизацией азота с переходом электронов в зону проводимости K_3 с зазором $\Gamma_{6v} - K_{3c} \approx 4.6$ эВ, который согласуется с началом непрямого края собственного поглощения при $\hbar\omega \approx 4.6$ эВ [14], а также с соответствующими теоретическими величинами 4.4 эВ [10] и 4.56 эВ [11].

4. Заключение

Таким образом, используя новый подход для объяснения происхождения полос поглощения, обусловленных фотоионизацией доноров (азота) при переходе электронов в вышележащие края зоны проводимости в $6H$ -SiC, с соответствующим теоретико-групповым анализом, а также с обобщением совокупности новых и уже известных экспериментальных и теоретических данных, мы классифицировали экспериментально проявляющиеся края зоны проводимости по типам симметрии в зоне Бриллюэна и дали их энергетическое положение (рис. 4). Эти данные, на наш взгляд, могут помочь дальнейшим теоретическим расчетам структуры зоны проводимости в $6H$ -SiC.

Список литературы

- [1] П.А. Иванов, В.Е. Челноков. ФТП, **29**, 1921 (1995).
- [2] А.А. Лебедев, В.Е. Челноков. ФТП **33**, 1096 (1999).
- [3] H.G. Junginger, W. van Haeringen. Phys. St. Sol., **37**, 709 (1970).
- [4] В.И. Санкин. ФТТ, **15**, 961 (1973).
- [5] B.W. Wessels, H.C. Gatos. J. Phys. Chem. Sol., **38**, 345 (1977).
- [6] И.С. Горбань, В.А. Губанов, В.Д. Кулаковский, А.С. Скирда, Б.Н. Шепель. ФТТ, **30**, 1605 (1988).
- [7] V.I. Gavrilenko, A.V. Postnikov, N.I. Klyui, V.G. Litovchenko. Phys. St. Sol. (b), **162**, 477 (1990).
- [8] P.J. Collwell, M.V. Klein. Phys. Rev. B, **6**, 498 (1972).
- [9] N.T. Son, O. Kordina, A.O. Konstantinov, W.M. Chen, E. Sörman, B. Monemar, E. Janzen. Appl. Phys. Lett., **65**, 3209 (1994).
- [10] C. Persson, U. Lindefelt. J. Appl. Phys., **82**, 5496 (1997).
- [11] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumngong, S.N. Rashkeev, B. Segall. Phys. St. Sol. (b), **202**, 5 (1997).
- [12] C. Persson, U. Lindefelt. J. Appl. Phys., **86**, 5036 (1999).
- [13] B.K. Meyer, D.M. Hofmann, D. Volm, W.M. Chen, N.T. Son, E. Janzen. Phys. Rev. B, **61**, 4844 (2000).
- [14] W.J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev. B., **172**, 769 (1968).
- [15] Г.Б. Дубровский, Е.И. Радованова. ФТТ, **11**, 680 (1969).
- [16] О.В. Вакуленко, О.А. Говорова. ФТТ, **12**, 1857 (1970).
- [17] В.В. Макаров. ФТП, **6**, 1805 (1972).
- [18] В.Е. Wheeler. Sol. St. Commun., **4**, 173 (1966).
- [19] В.И. Гавриленко, В.А. Зуев, Г.А. Катрич, Д.Т. Тарашенко. ФТП, **12**, 1621 (1978).
- [20] E. Biederman. Sol. St. Commun., **3**, 343 (1965).
- [21] B. Ellis, T.S. Moss. Proc. Roy. Soc., **A299**, 393 (1967).
- [22] И.С. Горбань, Ю.А. Маразуев, А.С. Скирда. ФТТ, **14**, 780 (1972).

- [23] М.П. Лисица, О.В. Вакуленко, Ю.С. Краснов, В.Н. Солодов. ФТП, **5**, 2047 (1971).
- [24] И.С. Горбань, В.П. Завада, А.С. Скирда. ФТТ, **14**, 3097 (1972).
- [25] О.В. Вакуленко, О.А. Говорова, Б.М. Шутов. ФТТ, **14**, 291 (1972).
- [26] G.V. Dubrovskii, A.A. Lepneva, E.I. Radovanova. Phys. St. Sol. (b), **57**, 423 (1973).
- [27] И.С. Горбань, А.С. Скирда. Укр. физ. журн., **26**, 228 (1981).
- [28] Г.Н. Виолина, Е. Лян-сю, Г.Ф. Холуянов. ФТТ, **5**, 3406 (1963).
- [29] Г.Н. Виолина, Б.И. Селезнев, Ю.М. Таиров. ФТП, **7**, 1821 (1973).
- [30] О.В. Вакуленко, Б.М. Шутов. ФТП, **13**, 2002 (1979).
- [31] Th. Stiasny, R. Helbig. Phys. S. Sol. (a), **162**, 239 (1997).
- [32] W. Suttrop, G. Pensl, W.J. Choyke, R. Stein, S. Leibenzeder. J. Appl. Phys., **72**, 3708 (1992).
- [33] О.В. Вакуленко, О.А. Гусева. ФТТ, **15**, 528 (1981).
- [34] S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, S. Rashkeev, B. Segall. Phys. Rev. B, **59**, 12 890 (1999).
- [35] F. Engelbrecht, J. Zeman, G. Wellenhofer, C. Peppermüller, R. Helbig, G. Martinez, U. Rössler. Phys. Rev. B, **56**, 7348 (1997).
- [36] C. Persson, U. Lindelfelt, B.E. Sernelius. Phys. Rev. B, **60**, 16 479 (1999).
- [37] A. Imai. J. Phys. Soc. Japan., **21**, 2610 (1966).
- [38] Г.В. Дубровский, А.А. Лепнева. ФТТ, **19**, 1252 (1977).
- [39] A.H.G. de Mesquita. Acta Cryst., **23**, 610 (1967).
- [40] C. Kittel, A. Mitchell. Phys. Rev., **96**, 1488 (1954). [В кн.: Проблемы физики полупроводников (М., 1957) с. 505].
- [41] J.M. Luttinger, W. Kohn. Phys. Rev. B., **97**, 869 (1955). [В кн.: Проблемы физики полупроводников (М., 1957) с. 515].
- [42] M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka. Phys. Rev. B, **22**, 2842 (1980).
- [43] А.И. Вейнгер. ФТП, **3**, 20 (1969).
- [44] Г.Е.Г. Хардеман, Г.В. Герритсен. В кн.: Карбид кремния, под ред. Г. Хениша, Р. Роя. (М., Мир, 1972) с. 201. [Пер. с англ.: G.E. Hardeman, G.V. Gerritsen. Mater. Res. Bull., **4**, 261 (1969)].
- [45] Б. Ридли. Квантовые процессы в полупроводниках (М., Мир, 1986) гл. 5, с. 216. [Пер. с англ.: В.К. Ridley. Quantum processes in semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1982)].
- [46] И.С. Горбань, В.А. Губанов, В.Ф. Орленко. ФТТ, **23**, 525 (1981).
- [47] И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, И.А. Рожко. ФТТ, **31**, 126 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

The impurity optical absorption and structure of conduction band in 6H-SiC

I.S. Gorban', A.P. Krokhmal'

Taras Shevchenko National University,
01033 Kiev, Ukraine

Abstract The investigation of absorption spectra in *n*-type nitrogen doped 6H-SiC crystals from the near infrared up to fundamental band region at polarization $\mathbf{E} \parallel C$ and $\mathbf{E} \perp C$ has been carried out. It is for the first time that at $\mathbf{E} \parallel C$ a slight absorption band with maximum at 2.85 eV has been investigated. All absorption bands observed were caused by photoionization of nitrogen donors in to above-lying minima of the conduction band, the minima being scattered at different critical points of the Brillouin zone. The analysis of data obtained and experimental data available on the photoionization of nitrogen, alongside with theoretical data on the structure of the conduction band make it possible to propose the structure and symmetry of additional extrema in Brillouin zone for 6H-SiC.