

Тонкая структура длинноволнового края экситон-фононного поглощения и гиперболические экситоны в карбиде кремния политипа 6H

© А.П. Крохмаль[†]

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

(Получена 7 мая 2002 г. Принята к печати 17 июня 2002 г.)

Исследована тонкая структура поляризационных спектров длинноволнового края экситон-фононного поглощения в относительно чистых кристаллах 6H-SiC *n*-типа проводимости с концентрацией нескомпенсированных доноров $N_D - N_A = (1.7-2.0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при температуре $T = 1.7 \text{ К}$. Анализ новых особенностей края поглощения и четкое начало экситон-фононных ступенек с эмиссией фононов из акустических и оптических ветвей позволил уточнить такие важные параметры в 6H-SiC, как ширину запрещенной зоны, ширину экситонной запрещенной зоны, энергию связи экситона, а также энергии спин-орбитального и кристаллического расщепления экситона. В поляризации $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ (вектор электрического поля параллелен оптической оси кристалла) впервые обнаружены переходы с эмиссией LA-фононов в 1S-экситонное состояние с законом дисперсии типа M_1 . Тем самым подтверждена ранее теоретически предсказанная „двухъямная“ структура минимума зоны проводимости в 6H-SiC.

1. Введение

Для кристаллов со структурой вюрцита (кристаллический класс *бтт* (C_{6v})) в [1,2] теоретически предсказаны и проанализированы возможные точки нулевого наклона энергетических зон в зоне Бриллюэна. В частности, показано, что в точках Γ и M всегда реализуется нулевой наклон, причем с учетом спин-орбитального взаимодействия точка M становится неаналитической и экстремум смещается из этой точки. При этом на линиях Σ и T' возникает по две пары стационарных точек. В двух из них реализуется экстремум, две остальные являются седловидными [2].

Карбид кремния 6H-SiC — непрямозонный полупроводник со структурой типа вюрцита. Вершина его *p*-валентной зоны расположена в центре зоны Бриллюэна [3–5] и расщеплена кристаллическим полем в комбинации с более слабым спин-орбитальным взаимодействием на $\Delta_{cf} = 48.7 \text{ мэВ}$ и $\Delta_{so} = 7.8 \text{ мэВ}$ [6] соответственно. Абсолютный минимум зоны проводимости в 6H-SiC, по данным многих исследователей, лежит либо в точке M , либо на линии $M-L$ зоны Бриллюэна [3–5,7–10]. В последнее время большинство теоретических исследований свидетельствует, что из-за взаимодействия нижних близко расположенных „сложенных“ зон проводимости одинаковой симметрии абсолютный минимум зоны проводимости сдвигается в точку U на линию $M-L$, образуя „двугорбую“ („camel's back“) структуру, при этом в точке M возникает сингулярность ван Хова типа M_1 [5,11–13]. Расчеты [5,11–13] дают высоту барьера между двумя симметричными долинами в U -точках и „седлом“ в M -точке от 3.8 до 5.7 мэВ, а сам минимум отстоит от точки M на $\sim 0.4\pi/c$. Однако прямых спектроскопических доказательств существования в законе дисперсии комбинированной плотности

состояний седловидной особенности для нижней зоны проводимости в 6H-SiC, по нашим сведениям, до сих пор не имеется. Как известно, сингулярности типа M_1 в законе дисперсии плотности состояний абсолютных экстремумов зон в непрямозонных полупроводниках непосредственно отражаются на законе дисперсии экситонных состояний и надежно проявляются в некоторых совершенных кристаллах по соответствующей форме экситон-фононных ступенек в тонкой структуре длинноволнового края фундаментального поглощения [14,15].

В 6H-SiC длинноволновый край фундаментального поглощения формируется непрямими переходами в экситонные состояния с участием фононов как из акустических, так и из оптических ветвей, и его структура исследована при низких температурах для двух поляризаций, $\mathbf{E} \perp C$ и $\mathbf{E} \parallel C$ (\mathbf{E} — вектор электрического поля, C — оптическая ось, $C \parallel C_6 \parallel Z$) [16]. При различных температурах краевое поглощение детально исследовано в [17], но только для поляризации $\mathbf{E} \perp C$, так как по данным [16] структура края в поляризации $\mathbf{E} \parallel C$ маловыразительна. Следует также отметить, что некоторые детали структуры краевого поглощения, наблюдаемые в дифференциальных спектрах, остались непонятными [18,19].

Мы поставили специальные эксперименты по исследованию тонкой структуры длинноволнового края экситон-фононного поглощения в кристаллах 6H-SiC, направленные на обнаружение особенностей, предсказанных в [2,11].

2. Результаты эксперимента

С учетом небольшого спин-орбитального расщепления валентной зоны, а также малой высоты барьера, предсказанного в „двухдолинной“ структуре минимума зоны проводимости, указанные особенности в законе

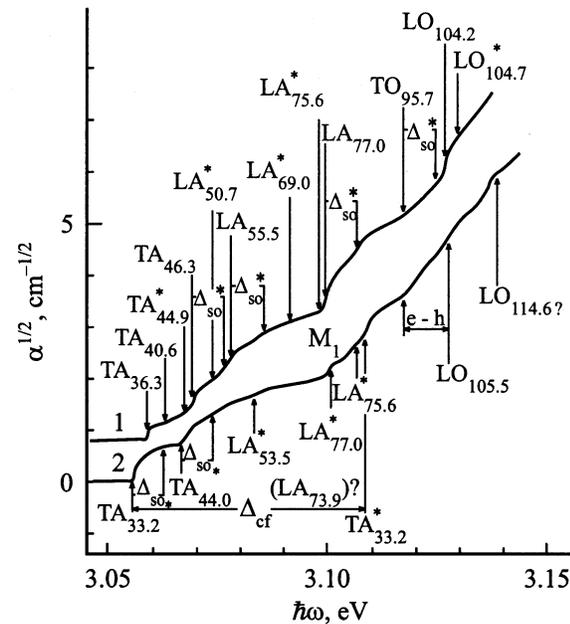
[†] E-mail: krokhmal@mail.univ.kiev.ua

дисперсии плотности состояний непрямых экситонов должны быть слабо выраженными. Поэтому для исследований были отобраны специально не легированные с низким содержанием примесей монокристаллы 6H-SiC. В таких кристаллах сведено к минимуму возмущение экситонных состояний как электрическими полями заряженных дефектов, так и экранированием. В непрямозонных полупроводниках, как известно [20], указанные эффекты существенным образом уменьшают интенсивность экситон-фононных ступенек и размывают их края. Спектры поглощения определялись из краевого пропускания, измеренного при низких температурах с высоким разрешением на модернизированном дифракционном спектрометре ДФС-8-2 с обратной линейной дисперсией 0.3 нм/мм.

Несколько отобранных монокристаллов 6H-SiC, выращенных из газовой фазы пересублимацией по методу Лели, имели слабую проводимость n -типа. Основной донорной примесью в них, как обычно, оказался неконтролируемый азот. Об этом свидетельствовали низкотемпературные спектры краевой фотолуминесценции (ФЛ) с характерным линейчатым PRS-спектром, обусловленным рекомбинацией экситонов, связанных на нейтральных атомах азота [16,21]. О низкой концентрации нейтрального азота свидетельствовали также и спектры поглощения в ближней инфракрасной области, измеренные для двух образцов при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$. Эти спектры обнаруживают весьма слабую дублетную полосу (с коэффициентом поглощения $\alpha \leq 5 \text{ см}^{-1}$), характерную и хорошо известную для легированных азотом кристаллов n -6H-SiC, с максимумами при энергиях $\hbar\omega = 1.33$ и 1.39 эВ [22–24]. По коэффициенту поглощения в этой полосе мы, согласно [24], оценили в образцах концентрацию нескомпенсированных доноров $n = N_D - N_A$, которая находилась в пределах $n \approx (1.7\text{--}2.0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при степени компенсации $K \leq 0.12$. Последнюю величину с учетом [23,24] мы оценили из соотношения интенсивностей компонент с максимумами при $\hbar\omega = 1.33$ и 1.39 эВ в полосе поглощения.

Спектры краевого поглощения всех 5 отобранных кристаллов при температуре $T = 1.7$ К и поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ показывают более четкую и более сложную, чем в [16,17], структуру экситон-фононных ступенек (см. рисунок). При $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ мы впервые в поглощении наблюдаем дополнительные ступеньки, часть из которых сдвинута в высокоэнергетическую сторону на (7.3 ± 0.1) мэВ по отношению к началу ступенек, обусловленных возбуждением $1S$ -экситонов из верхней валентной зоны $\Gamma_9(A)$ с испусканием TA -, LA - и TO -фононов, сохраняющих квазиимпульс при оптических переходах. Эти дополнительные ступеньки следует отождествить с возбуждением $1S$ -экситона из нижней спин-орбитально отщепленной валентной зоны $\Gamma_8(B)$.¹ Полу-

¹ Мы используем более логичную классификацию неприводимых спинорных представлений для зон в Γ -точке группы волнового вектора C'_{6v} [25].



Поляризационные спектры краевого поглощения кристалла n -6H-SiC при $T = 1.7$ К в геометрии $\mathbf{s} \parallel \langle 2\bar{1}10 \rangle \parallel X$, $\mathbf{I} - \mathbf{E} \parallel Y$, $2 - \mathbf{E} \parallel Z(C)$. Толщина образца $d = 1.057$ мм. Стрелками обозначены начала ступенек экситон-фононного поглощения и приведены энергии (в мэВ) соответствующих фононов, сохраняющих квазиимпульс при оптических переходах. Звездочками обозначены особенности, наблюдаемые в поглощении впервые. Из-за наличия прикраевой полосы поглощения 2.98 эВ, обусловленной фотоионизацией азота с переходом электронов в вышележающую зону проводимости [31], для $\mathbf{E} \parallel Y$ коэффициент поглощения в спектре начинается не с нуля.

ченная величина спин-орбитального расщепления экситона $\Delta_{so}^{ex} = (7.3 \pm 0.1)$ мэВ несколько больше ранее найденной из модуляционных спектров в [18,19] и является весьма близкой к значениям спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta_{so} = 7.8$ мэВ [6] и 7.7 мэВ [13], полученным из пьезоспектроскопии экситонов, связанных на нейтральном азоте. Кроме того, мы впервые наблюдаем изломы перед интенсивными ступеньками, обусловленными возбуждением экситона из верхней валентной зоны $\Gamma_9(A)$ в $1S$ -состояние с испусканием наиболее высокоэнергетических TA - и LA -фононов (46.3 и 77.0 мэВ [16] соответственно). Особенно четко проявляется „расщепление“ наиболее интенсивной ступеньки с эмиссией LA -фонона 77.0 мэВ. Величина этого „расщепления“ составляет (1.4 ± 0.1) мэВ. Четкое начало экситон-фононных порогов поглощения (при энергиях фотонов, соответствующих длинам волн в вакууме) для акустических фононов с известными энергиями 46.3 и 77.0 мэВ позволило более точно определить при $T = 1.7$ К ширину экситонной запрещенной зоны в 6H-SiC — $E_{gex} = (3.0224 \pm 0.0001)$ эВ. Полученная величина E_{gex} практически совпадает с $E_{gex} = 3.0223$ эВ, ранее найденной из анализа краевого поглощения и соб-

ственного спектра ФЛ экситонов в [26]. Мы впервые наблюдаем слабые экситон-фононные ступеньки при энергиях $\hbar\omega = 3.0732$ и 3.0912 эВ, которые обусловлены возбуждением $1S$ -экситонов из верхней валентной зоны $\Gamma_9(A)$ с эмиссией LA -фононов 50.8 и 68.8 мэВ, которым в [16] приписаны значения волнового вектора в широкой зоне $k_c = 2\pi/c$ и $4\pi/c$ соответственно, а также ступеньку при 3.1293 эВ, обусловленную эмиссией LO -фононов 107.0 мэВ. Остановимся на обсуждении впервые наблюдаемой более интенсивной ступеньки при 3.0852 эВ. Если она вызвана переходами из валентной зоны $\Gamma_9(A)$ в $1S$ -состояние экситона с испусканием LA -фонона, то его энергия окажется 62.8 мэВ. Однако излучательных переходов в экситон-фононных спектрах ФЛ как свободных, так и связанных экситонов с участием LA -фононов такой энергии в $6H$ -SiC не обнаружено [16,26–28]. Тем не менее в спектрах комбинационного рассеяния света наблюдаются весьма слабые фононы 62.5 и 63.0 мэВ симметрии A_1 с волновыми векторами в широкой зоне $k_c = 4\pi/c$ [29]. С другой стороны, указанная ступенька может быть обусловлена переходами из спин-орбитально отщепленной зоны $\Gamma_8(B)$ с испусканием LA -фонона 55.5 мэВ. В спектре модулированного по длине волны краевого поглощения особенности с такой энергией фононов 55.5 мэВ уже наблюдались [19]. Однако в собственной люминесценции экситонов [27,29] и ФЛ экситонов, связанных на нейтральных донорах (азоте), [16] проявляются LA -фононы меньшей энергии, 53 и 53.5 мэВ соответственно. Это расхождение в энергиях фононов, полученных из спектров поглощения и ФЛ, может быть связано, как мы увидим далее, с двухдолинной структурой минимума зоны проводимости. Следует отметить, что с увеличением концентрации нескомпенсированных доноров или акцепторов до $\sim (5-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ структура тонкого „расщепления“, а также четкость порогов экситон-фононного поглощения размываются.

Для $E \parallel C$ край поглощения начинается при энергии $\hbar\omega = 3.0556$ эВ с интенсивной ступеньки, обусловленной возбуждением экситона из верхней валентной зоны $\Gamma_9(A)$ в $1S$ -состояние с эмиссией TA -фонона 33.2 мэВ. Следующая интенсивная ступенька при $\hbar\omega = 3.0664$ эВ вызвана эмиссией TA -фонона с энергией 44.0 мэВ. Указанные фононы активно взаимодействуют с экситонами в поляризации $E \parallel C$ [16]. Кроме того, на фоне этих ступенек наблюдаются весьма слабые ступеньки при энергиях $\hbar\omega = 3.0630$, 3.0738 и 3.0832 эВ, которые вызваны возбуждением $1S$ -экситона из спин-орбитально отщепленной валентной зоны $\Gamma_8(B)$ с эмиссией TA -фононов 33.2 , 44.0 и LA -фонона с энергией 53.5 мэВ соответственно. Весьма существенно, что при энергии 3.1010 эВ четко наблюдается сравнительно слабая особенность, характерная для гиперболических экситон-фононных переходов в седловую точку типа M_1 [14,15]. Менее четко такие особенности наблюдаются при $\hbar\omega = 3.107$ и 3.1386 эВ. Если предположить, что при возбуждении непрямого $1S$ -экситона в обла-

сти энергий 3.10 эВ в обеих поляризациях участвует LA -фонон одной и той же энергии 77.0 мэВ, то смещение начала экситон-фононной ступеньки с гиперболическим законом дисперсии по отношению к началу ступеньки с параболическим законом дисперсии дает величину барьера между сингулярностями M_0 и M_1 в законе дисперсии плотности состояний непрямого $1S$ -экситона $\delta = (1.6 \pm 0.1)$ мэВ. В этом случае различную интенсивность соответствующих экситон-фононных ступенек можно объяснить разной плотностью экситонных состояний: в более „плоских“ долинах типа M_0 [5] она будет значительно выше, нежели в сингулярностях типа M_1 . Однако в экситон-фононном спектре ФЛ экситонов, связанных на нейтральных донорах, в области энергии 77 мэВ наблюдается группа из четырех типов LA -фононов [16]. По данным [16,28] LA -фононы 77.0 мэВ имеют наибольшую плотность состояний на границе широкой зоны ($6\pi/c$) и активно взаимодействуют с экситонами в поляризации $E \perp C$. В поляризации $E \parallel C$ активны только фононы 73.9 мэВ, но плотность состояний для них примерно на порядок меньше, чем для фононов 77.0 мэВ [16]. Если экситоны седловой точки возникают с эмиссией LA -фононов 73.9 мэВ, то величина барьера между сингулярностями M_0 и M_1 в законе дисперсии не прямых $1S$ -экситонов (с учетом разности энергий соответствующих фононов на 3.1 мэВ) будет $\delta = 4.7$ мэВ. Это значение δ находится в пределах расчетной величины $3.8-5.7$ мэВ для минимума зоны проводимости [5,11–13]. Так как особенность типа M_1 четко проявляется в поляризации $E \parallel C$ только при энергии 3.1010 эВ, т.е. в окрестности энергии возбуждения $1S$ -экситонов с эмиссией имеющих наибольшую плотность состояний на границе широкой зоны LA -фононов 77.0 мэВ [16,17,28], то мы склонны считать, что величина барьера между сингулярностями M_0 и M_1 в законе дисперсии плотности экситонных состояний составляет $\delta = 1.6$ мэВ. Следующая менее четкая и слабая особенность при $\hbar\omega = 3.107$ эВ обусловлена экситонными переходами, вероятно, также в седловую точку M_1 , но возбужденными из нижней валентной зоны $\Gamma_8(B)$ с эмиссией LA -фононов 75.6 мэВ [16,28]. Мы также впервые наблюдаем четко начало интенсивной ступеньки при 3.1088 эВ, которую можно связать с возбуждением $1S$ -экситона из нижней кристаллически отщепленной валентной зоны $\Gamma_8(C)$ с эмиссией TA -фонона 33.2 мэВ. В таком случае $1S$ -экситон, возбужденный из кристаллически отщепленной валентной зоны $\Gamma_8(C)$, лежит на $\Delta_{cf}^{ex} = (53.2 \pm 0.1)$ мэВ глубже $1S$ -экситона, возбужденного из верхней валентной зоны $\Gamma_9(A)$. Найденная величина совпадает с расщеплением $\Delta_{cf}^{ex} = (53 \pm 1)$ мэВ, полученным из анализа экситонного электропоглощения [18]. Здесь следует отметить, что наблюдаемая в электропоглощении при $E \parallel C$ не идентифицированная линия D около 3.11 эВ [18], очевидно, также обусловлена возбуждением экситонов из нижней кристаллически отщепленной валентной зоны $\Gamma_8(C)$ с испусканием TA -фононов 33.2 мэВ.

Существенной особенностью зависимости корня квадратного из коэффициента поглощения от энергии фотонов при $\mathbf{E} \parallel C$, как видно из рисунка, является наличие прямолинейного участка в интервале от 3.1173 до 3.1277 эВ. Этот участок можно связать с прямыми зона-зонными переходами с эмиссией TA -фононов наименьшей энергии 33.2 мэВ. В этом случае ширина запрещенной зоны в $6H$ -SiC при $T = 1.7$ К оказывается равной $E_g = (3.0841 \pm 0.0002)$ эВ и, следовательно, энергия связи экситона составляет $E_{ex} = (61.7 \pm 0.2)$ мэВ. Полученная энергия связи (очевидно, A -экситона), заметно меньше экситонного ридберга $Ry = 78$ мэВ, ранее найденного из анализа спектра экситонного электропоглощения [18].

3. Обсуждение результатов эксперимента

В непрямозонных полупроводниках волновые функции экситонов преобразуются по неприводимым представлениям группы $G_{k_{ex}}$, являющейся пересечением групп волновых векторов для электронов и дырок: $G_{k_e} \cap G_{k_h} \rightarrow G_{k_{ex}}$. Если минимум зоны проводимости в $6H$ -SiC локализован в точке U зоны Бриллюэна, то группа $G_{k_{ex}} \leftrightarrow U$ изоморфна точечной группе C_{2v} , а в точке M она совпадает с C_{2v} . Следовательно, в центре зоны Бриллюэна двузначные неприводимые представления для дырок Γ_9 и Γ_8 группы $G_{k_h} \leftrightarrow C_{6v}$ переходят в двузначные — U_5 или M_5 группы $G_{k_{ex}}$. Тогда в кристалле $6H$ -SiC из каждой валентной подзоны $\Gamma_9(A)$, $\Gamma_8(B)$ и $\Gamma_8(C)$ возникают четырехкратно вырожденные $1S$ -экситоны, содержащие по четыре простых состояния симметрии:

$$D_{ex} = D_c \times D_v^* \times D_{emv} = U_5(M_5) \times U_5^*(M_5) \times U_1(M_1) \\ = U_1(M_1) + U_2(M_2) + U_3(M_3) + U_4(M_4). \quad (1)$$

Здесь по полносимметричному неприводимому представлению $U_1(M_1)$ преобразуются огибающие волновые функции S -типа относительного движения электрона и дырки. Указанные экситонные состояния расщеплены обменным взаимодействием на пара- и ортоэкситоны. Так как в этом разложении нет общих представлений, то смешивание их спин-орбитальным взаимодействием в первом приближении отсутствует. Поэтому одно из них будет чисто синглетным, а три остальные — триплетными, причем без внешнего магнитного поля триплетные состояния остаются случайно вырожденными. Оптические переходы в триплетные экситонные состояния запрещены в электрически-дипольном приближении, так как требуют переворота спина связанного электрона, а оператор электрического дипольного перехода не действует на оператор спина. Однако за счет смешивания двух верхних валентных зон такие переходы могут наблюдаться [30].

Рассмотрим симметрию синглетных экситонов. Для этого, игнорируя спин-орбитальное взаимодействие,

можно представить волновую функцию S -экситона только из блоховских функций валентной зоны и зоны проводимости, а затем уже включить двухчастичную спиновую функцию. Для синглетного S -экситона спиновая функция антисимметрична и преобразуется по представлению D_0^- полной группы вращений, которое в группе $G_{k_{ex}}$ переходит в M_2 , а для триплетного симметрична и преобразуется по D_1^+ — $M_2 + M_3 + M_4$ (для упрощения мы пишем только представления в точке M). Если минимум зоны проводимости имеет симметрию $U_4(M_4)$ [5,31], то симметрия синглетного экситона, возбужденного из двукратно вырожденной верхней валентной зоны Γ_6 ($\Gamma_9 + \Gamma_8$), будет

$${}^1D_{ex} = M_4^c \times \Gamma_6^v \times M_1^{emv} \times D_0^{-(s)} \\ \rightarrow M_4 \times (M_3 + M_4) \times M_1 \times M_2 \\ = {}^1M_1(z) + {}^1M_2(xy), \quad (2)$$

а из кристаллически отщепленной $\Gamma_1(\Gamma_8)$ —

$${}^1D_{ex} = M_4^c \times \Gamma_1^v \times M_1^{emv} \times D_0^{-(s)} \rightarrow M_4 \times M_1 \times M_1 \times M_2 \\ = {}^1M_3(x).^2 \quad (3)$$

Таким образом, при возбуждении из верхней валентной зоны Γ_6 двукратно вырожденное экситонное состояние распадается в группе пересечения на два состояния $M_1 + M_2$ и без учета спин-орбитального взаимодействия. Однако в группе G_{k_h} , из-за смешивания спин-орбитальным взаимодействием двух верхних валентных зон A и B [6,16], определенно экспериментально установить симметрию дырок верхней валентной зоны пока не представляется возможным. Поэтому при возбуждении из верхней валентной зоны $\Gamma_9(A)$ синглетным может быть как $M_1(z)$ -экситон, волновые функции которого преобразуются по координате z , так и $M_2(xy)$ -экситон с волновыми функциями, преобразующимися по произведению координат xy .

Рассмотрим в этом случае правила отбора в дипольном приближении. Пусть при возбуждении из верхней валентной зоны $\Gamma_9(A)$ симметрия синглетного $1S$ -экситона будет $M_1(z)$. При полносимметричном начальном состоянии невозбужденного кристалла ненулевой будет вероятность следующих экситон-фононных переходов: для поляризации $\mathbf{E} \parallel Y$ — $M_1^{ex} \times M_4^{E1}(y) \times M_4^{ph} \neq 0$, для поляризации $\mathbf{E} \parallel X$ — $M_1^{ex} \times M_3^{E1}(x) \times M_3^{ph} \neq 0$, а для $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ — $M_1^{ex} \times M_1^{E1}(z) \times M_1^{ph} \neq 0$.³ Тогда при возбуждении из нижней спин-орбитально отщепленной валентной зоны $\Gamma_8(B)$: для

² В группе C_{2v} при ориентации элементов симметрии σ'_v по элементам σ'_v группы C_{6v} , что весьма существенно во избежание имеющейся путаницы в обозначениях представлений, координата x преобразуется по неприводимому представлению M_3 , а y — по M_4 .

³ Верхние индексы у неприводимых представлений указывают симметрию соответствующих экситонных состояний, электрически-дипольного оператора перехода и фононов.

$\mathbf{E} \parallel Y$ — $M_2^{\text{ex}} \times M_4^{E1}(y) \times M_3^{\text{ph}} \neq 0$, для $\mathbf{E} \parallel X$ — $M_2^{\text{ex}} \times M_3^{E1}(x) \times M_4^{\text{ph}} \neq 0$, а для $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ — $M_2^{\text{ex}} \times M_1^{E1}(z) \times M_2^{\text{ph}} \neq 0$. Из кристаллически отщепленной валентной зоны $\Gamma_8(C)$ разрешены следующие дипольные экситон-фононные переходы: при $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ — $M_3^{\text{ex}} \times M_1^{E1}(z) \times M_3^{\text{ph}} \neq 0$, при $\mathbf{E} \parallel Y$ — $M_3^{\text{ex}} \times M_4^{E1}(y) \times M_2^{\text{ph}} \neq 0$, а при $\mathbf{E} \parallel X$ — $M_3^{\text{ex}} \times M_3^{E1}(x) \times M_1^{\text{ph}} \neq 0$.

Обратим внимание, что на рисунке показан край экситон-фононного поглощения в геометрии $\mathbf{s} = (\mathbf{k}/k) \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \parallel X$ при поляризациях $\mathbf{E} \parallel Y$ и $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ (поляризация $\mathbf{E} \parallel X$ не осуществляется). В этом случае при $\mathbf{E} \parallel Y$ в экситон-фононных переходах из зоны $\Gamma_9(A)$ участвуют акустические и оптические фононы симметрии $M_4(U_4)$, а из зоны $\Gamma_8(B)$ — акустические и оптические фононы симметрии M_3 . Таким образом, наблюдаемое энергетическое расстояние между соответствующими ступеньками не совсем точно отражает величину $\Delta_{s_0}^{\text{ex}} = (7.3 \pm 0.2)$ мэВ, так как в переходах участвуют фононы разной симметрии и, следовательно, энергии их будут несколько различаться. В поляризации же $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ при возбуждении экситона из зоны $\Gamma_9(A)$ участвуют акустические и оптические фононы M_1 , а из зоны $\Gamma_8(B)$ — только оптические фононы симметрии M_2 , так как акустические фононы указанной симметрии отсутствуют. Этим можно объяснить весьма слабую интенсивность экситон-фононных ступенек в поляризации $\mathbf{E} \parallel C$, вызванных переходами из зоны $\Gamma_8(B)$ с эмиссией акустических фононов. По-видимому, такие переходы осуществляются из-за спин-орбитального смешивания двух верхних валентных зон A и B .

С другой стороны, при неаналитичности точки M в результате спин-орбитального взаимодействия и смещении экстремума на линии Σ и T' [2] симметрия экситонных состояний понижается до C_s . Тогда на линии Σ получаются состояния $D_{\text{ex}} = 2\Sigma_1 + 2\Sigma_2$, а на линии T' — $D_{\text{ex}} = 2T'_1 + 2T'_2$. В группах волновых векторов Σ и T' с учетом ориентации соответствующих плоскостей симметрии $(\sigma_v|0)$ и $(\sigma_v|c/2)$ по элементам симметрии группы C_{2v} для M -точки экситоны $M_2(xy)$ и $M_3(x)$ на линии Σ переходят в $\Sigma_2(x)$, а $M_1(z)$ и $M_4(y)$ переходят в $\Sigma_1(y, z)$; на линии T' экситоны $M_3(x)$ и $M_1(z)$ переходят в $T'_1(x, z)$, а $M_2(xy)$ и $M_4(y)$ переходят в $T'_2(y)$. Таким образом, на линии Σ синглетный A -экситон имеет симметрию $\Sigma_1(y, z)$, а триплетный — $\Sigma_1(y, z) + 2\Sigma_2(x)$, тогда как синглетный B -экситон — $\Sigma_2(x)$, а триплетный — $2\Sigma_1(y, z) + \Sigma_2(x)$ или наоборот. Синглетный C -экситон имеет симметрию $\Sigma_1(y, z)$, а триплетный — $\Sigma_1(y, z) + 2\Sigma_2(x)$. На линии T' синглетный A -экситон будет иметь симметрию $T'_1(x, z)$, а триплетный — $T'_1(x, z) + 2T'_2(y)$, тогда как синглетный B -экситон — $T'_2(y)$, а триплетный — $2T'_1(x, z) + T'_2(y)$ или наоборот. Синглетный C -экситон имеет симметрию $T'_1(x, z)$, а триплетный — $T'_1(x, z) + 2T'_2(y)$. Здесь нужно обратить внимание, что в данном случае рассмотренные экситонные состояния уже не являются чистыми синглетами и триплетами, ибо синглетные и триплетные

состояния одинаковой симметрии будут смешаны в первом приближении спин-орбитальным взаимодействием. Так как мы не располагаем спектром поглощения в геометрии $\mathbf{s} \parallel Y \parallel \langle 01\bar{1}0 \rangle$ при поляризациях $\mathbf{E} \parallel X$ и $\mathbf{E} \parallel Z$ (в нашем распоряжении не оказалось кристалла подходящей толщины, чтобы вырезать его соответствующим образом), то мы не будем здесь останавливаться на правилах отбора для данного случая, сопоставлять их с экспериментом и делать определенные выводы о точке локализации минимума зоны проводимости. Хотя следует отметить, что и при наличии такого спектра из-за смешивания двух верхних валентных зон, а также синглетных и триплетных экситонных состояний могут возникнуть трудности в идентификации точки локализации минимума зоны проводимости только на основании рассмотрения правил отбора и сопоставления их с экспериментом.

Остановимся далее на обсуждении некоторых новых особенностей в спектре экситон-фононного поглощения. Мы считаем, что излом у самой интенсивной ступеньки с эмиссией LA -фонона 77.0 мэВ при $\mathbf{E} \parallel Y$ (или $\mathbf{E} \perp C$) вызван не расщеплением экситонного состояния. Если бы этот излом был вызван расщеплением экситонного состояния из-за обменного взаимодействия, то он бы присутствовал по крайней мере и у других интенсивных ступенек. Следовательно, наблюдаемая особенность обусловлена возбуждением синглетного экситона в $1S$ -состояние с испусканием LA -фонона 75.6 мэВ, плотность состояний для которого на порядок меньше, чем для LA -фонона 77.0 мэВ [16,27]. Излом у ступеньки с эмиссией TA -фонона 46.3 мэВ, вероятно, также вызван испусканием фонона меньшей энергии. Переходы с испусканием фононов меньшей энергии недавно наблюдались при резонансном возбуждении в „горячей“ экситонной люминесценции [28]. Необходимо отметить, что наличие в спектре краевого экситон-фононного поглощения указанных изломов, особенно у ступеньки 77.0 мэВ, является свидетельством высокой чистоты кристаллов $6H$ -SiC.

Отдельно нужно обсудить энергию связи экситона, полученную для $6H$ -SiC. Наличие прямолинейного участка на зависимости корня квадратного из коэффициента поглощения выше энергии фотонов $\hbar\omega = 3.1173$ эВ при поляризации $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ можно объяснить следующим образом. При возбуждении $1S$ -экситона из двух смешанных верхних валентных зон $\Gamma_9(A)$ и $\Gamma_8(B)$ переходы в минимум экситонной зоны типа M_0 с эмиссией LA -фонона наибольшей энергии 77.0 мэВ симметрично запрещены. Переходы в седловую точку типа M_1 разрешены, но плотность состояний $1S$ -экситонной зоны в этой критической точке будет значительно меньше, чем в „уплощенных“ долинах типа M_0 [5]. Это приводит к более низкой интенсивности соответствующей экситон-фононной ступеньки, на которую накладывается экситонное поглощение из кристаллически отщепленной зоны $\Gamma_8(C)$ с испусканием TA -фононов 33.2 мэВ. Экситонные переходы из валентной зоны $\Gamma_8(C)$ с испусканием следующих по энергии TA -фононов 44.0 мэВ,

по-видимому, запрещены. Далее следует запрещенная щель в фононном спектре [29], и экситон-фононные переходы до начала энергии продольной оптической моды не осуществляются, а реализуются не прямые межзонные переходы в минимум зоны проводимости с эмиссией LA -фононов 33.2 мэВ, так как смешивание зоны $\Gamma_8(C)$ с зоной $\Gamma_8(B)$, очевидно, пренебрежительно мало. Таким образом, найденная выше энергия связи экситона в $6H$ -SiC $E_{g_{ex}} = 61.7$ мэВ, на наш взгляд, является более реальной по сравнению с полученной ранее из анализа экситонного электропоглощения [18].

Таким образом, поляризационные исследования длинноволнового края экситон-фононного поглощения в относительно чистых кристаллах $6H$ -SiC позволили уточнить при гелиевых температурах такие важные параметры $6H$ -SiC, как ширину запрещенной зоны, ширину экситонной запрещенной зоны и энергию связи экситона, а также спин-орбитальное и кристаллическое расщепления экситона. Более того, эти исследования позволили впервые обнаружить переходы в седловую точку типа M_1 в законе дисперсии $1S$ -экситонной зоны, тем самым подтвердив теоретические предсказания о наличии двухдолинной структуры минимума зоны проводимости в $6H$ -SiC. Очевидно, из-за малой высоты барьера между сингулярностями M_0 и M_1 , а также более низкой плотности экситонных состояний в критической точке M_1 удалось четко наблюдать гиперболические экситоны с участием LA -фононов 77.0 мэВ, имеющих наибольшую плотность состояний на краю зоны Бриллюэна. Возможно, в спектрах краевого поглощения, полученных на более совершенных кристаллах, причем большей толщины и вырезанных соответствующим образом, проявятся гиперболические экситоны с участием и других фононов, и не только в поляризации $\mathbf{E} \parallel C$, но и в поляризации $\mathbf{E} \perp C$. В поляризации $\mathbf{E} \perp C$ ими могут оказаться переходы с участием LA -фононов 55.5 мэВ.

Автор выражает благодарность Г.Н. Мишиновой за предоставленные для измерений кристаллы, а также их низкотемпературные спектры ФЛ.

Список литературы

- [1] Э.И. Рашба. ФТТ, **1**, 407 (1959).
- [2] Э.И. Рашба, В.И. Шека. Физика твердого тела. Сб. статей (Л.-М., 1959) вып. 2, с. 162.
- [3] H.G. Junginger, W. van Haeringen. Phys. St. Sol., **37**, 719 (1970).
- [4] V.I. Gavrilenko, A.V. Postnikov, N.I. Klyui, V.G. Litvchenko. Phys. St. Sol. (b), **162**, 477 (1990).
- [5] C. Persson, U. Lindelfelt. J. Appl. Phys., **82**, 5496 (1997).
- [6] И.С. Горбань, А.П. Крохмаль, И.А. Рожко. ФТТ, **31**, 126 (1989).
- [7] P.J. Collwell, M.V. Klein. Phys. Rev. B, **6**, 498 (1972).
- [8] B.W. Wessels, H.C. Gatos. J. Phys. Chem. Sol., **38**, 345 (1977).
- [9] И.С. Горбань, В.А. Губанов, В.Д. Кулаковский, А.С. Скирда, Б.Н. Шепель. ФТТ, **30**, 1605 (1988).
- [10] W.R.L. Lambrecht, B. Segal. Phys. Rev. B, **52**, 2249 (1995).

- [11] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S.N. Rashkeev, B. Segal. Phys. St. Sol. (b), **202**, 5 (1997).
- [12] C. Persson, U. Lindelfelt. J. Appl. Phys., **86**, 5036 (1999).
- [13] F. Engelbrecht, J. Zeman, G. Wellenhofer, C. Peppermüller, R. Helbig, G. Martiner, U. Rössler. Phys. Rev. B, **56**, 7348 (1997).
- [14] P.J. Dean, D.G. Thomas. Phys. Rev., **150**, 690 (1966); Г.Ф. Глинский, А.А. Копылов, А.Н. Пихтин. ФТП, **12**, 1327 (1978).
- [15] И.С. Горбань, В.А. Губанов, З.З. Янчук. УФЖ, **29**, 146 (1984); И.С. Горбань, В.И. Губанов, М.В. Чукичев, З.З. Янчук. ФТП, **19**, 1312 (1985).
- [16] W.J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., **127**, 1868 (1962).
- [17] А.Н. Пихтин, Д.А. Яськов. ФТТ, **12**, 1597 (1970).
- [18] В.И. Санкин. ФТТ, **17**, 11820 (1975).
- [19] R.G. Humphreys, D. Bimberg, W.J. Choyke. Sol. St. Commun., **39**, 163 (1981).
- [20] В.И. Сафаров, А.Н. Титков, И.С. Шлимак. ФТП, **5**, 771 (1971).
- [21] А.П. Крохмаль. УФЖ, **26**, 418 (1981).
- [22] О.В. Вакуленко, О.А. Говорова. ФТТ, **12**, 1857 (1970).
- [23] М.П. Лисица, О.В. Вакуленко, Ю.С. Краснов, В.Н. Солодов. ФТП, **5**, 2047 (1971).
- [24] G.B. Dubrovskii, A.A. Lepneva, E.I. Radovanova. Phys. St. Sol. (b), **57**, 423 (1973).
- [25] С.В. Богданов, В.А. Губанов. ФТП, **22**, 728 (1988).
- [26] M. Ikeda, H. Matsunami. Phys. St. Sol. (a), **58**, 657 (1980).
- [27] R.P. Devaty, W.J. Choyke. Phys. St. Sol. (a), **162**, 5 (1997).
- [28] I.G. Ivanov, T. Egilsson, A. Henry, B. Monemar, E. Janzen. Phys. Rev. B, **64** (15), 85203 (2001).
- [29] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, L. Patric. Phys. Rev. **170**, 698 (1968).
- [30] E. Mooser, M. Schlüter. Nuovo Cim., **18B**, 164 (1973).
- [31] И.С. Горбань, А.П. Крохмаль. ФТП, **35**, 1299 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Fine structure of the long-wave exciton-phonon absorption edge and hyperbolic excitons in silicon carbide of $6H$ -polytype

A.P. Krokmal'

Kiev National Shevchenko University,
01033 Kiev, Ukraine

Abstract We have investigated the fine structure of polarized spectra of long-wave exciton-phonon absorption edge in relatively pure n -type $6H$ -SiC crystals with $N_D - N_A = (1.7-2.0) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at $T = 1.7 \text{ K}$. The analysis of new peculiarities of the absorption edge and the clear occurrence of the excitation-phonon thresholds alongside with the emission of phonons from the acoustic and optical branches makes it possible to have more accurate estimation of such important parameters as the band gap, the exciton energy gap and the exciton binding energy of $6H$ -SiC, and the crystal field and spin-orbital exciton splitting. In the polarization $\mathbf{E} \parallel Z(C)$ the transitions with emission of LA -phonons into $1S$ -exciton state with dispersion law of M_1 -type are detected for the first time. This confirms the earlier theoretical prediction of the double-well structure of the conduction band in $6H$ -SiC.