

УДК 535.343:535.552

©1995

К РАСЧЕТУ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 1 декабря 1994 г.
В окончательной редакции 31 марта 1995 г.)

Методом связывающих орбиталей Харрисона рассчитаны высоко- и низкочастотные линейная и билинейная диэлектрические восприимчивости, зависимость высокочастотной линейной восприимчивости от давления и электрооптические коэффициенты для алмаза, карбида кремния и нитридов бора, алюминия и галлия.

Электрические и оптические свойства широкозонных полупроводников, таких как карбид кремния и нитриды A_3B_5 , делают их перспективными материалами для создания мощных, высокотемпературных и высокочастотных приборов микроэлектроники [1]. К сожалению, даже для такого давно и широко исследуемого материала, как SiC, экспериментальная информация об электрофизических свойствах довольно ограничена. Поэтому представляет интерес теоретический расчет диэлектрических и оптических характеристик этих соединений.

Расчет такого рода можно провести, воспользовавшись методом связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [2-4]. Для вычисления высших членов разложения поляризации P по степеням электрического поля \mathcal{E}

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \mathcal{E}_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \dots, \quad (1)$$

где $\chi^{(1)}$ — линейная диэлектрическая восприимчивость, $\chi^{(2)}$ — нелинейная диэлектрическая восприимчивость второго порядка и т.д., можно воспользоваться выражением МСО для энергии связи (в расчете на одну связь)

$$E = E_{ic} + V_0 + E', \quad (2)$$

где ионно-ковалентная составляющая энергии

$$E_{ic} = -2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \quad (3)$$

V_0 — энергия отталкивания, V_2 и V_3 — ковалентные и ионные энергии. Член E' содержит все вклады, не зависящие от длины связи d и внешнего электрического поля \mathcal{E} .

$$P'' = -\partial E / \partial \mathcal{E}. \quad (4)$$

Для расчета реакции электронной подсистемы на поле \mathcal{E} достаточно к выражению для ионной энергии V_3 добавить член $-\frac{1}{2}q\gamma(\mathbf{d} \cdot \mathcal{E})$, где вектор связи \mathbf{d} проведен от катиона к аниону, q — заряд позитрона, γ — масштабный множитель (выступающий в [2] в качестве подгоночного параметра). С учетом этого обстоятельства из выражений (2)–(4) можно найти электронные составляющие линейной χ_1^{el} и билинейной χ_{14}^{el} восприимчивостей (для структуры сфалерита) в виде [2,5]

$$\chi_1^{el} = -\frac{N(q\gamma d_0)^2}{12V_2} \alpha_c^3, \quad (5)$$

$$\chi_{14}^{el} = \frac{\sqrt{3}N(q\gamma d_0)^3}{48V_2^2} \alpha_c^4 \alpha_p, \quad (6)$$

где N — плотность валентных электронов, d_0 — равновесная длина связи, α_c — ковалентность, определяемая соотношением

$$\alpha_c = -V_2^2 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \quad (7)$$

и α_p — ионность ($\alpha_p^2 = 1 - \alpha_c^2$). Отметим, что здесь и в дальнейшем мы пользуемся определением энергетических параметров, приведенным в [4], и опускаем верхние индексы порядка у восприимчивостей. Электронная составляющая линейной восприимчивости определяет высокочастотную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_\infty = n^2$ (n — показатель преломления), так как

$$\epsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_1^{el}. \quad (8)$$

Зависимость χ_1^{el} от давления удобно характеризовать параметром $\eta = \partial(\ln \chi_1^{el}) / \partial(\ln d)$ [6]. Если учесть, что $\gamma^2 \sim d$ [2,5,7], получим

$$\eta = 2 - 6\alpha_p^2. \quad (9)$$

Отметим также, что параметр η связан с упругооптическими коэффициентами p_{ij} :

$$\eta = -\frac{\epsilon_\infty^2}{\epsilon_\infty - 1} (p_{11} + 2p_{12}). \quad (10)$$

Вклад ионной подсистемы в восприимчивости χ_1 и χ_{14} , т. е. реакцию решетки на внешнее электрическое поле \mathcal{E} , можно рассчитать, учитывая зависимость \mathbf{d} от \mathcal{E} . Как показано в [8], соответствующие вклады имеют вид

$$\chi_1^{ion} = -\frac{N(q\gamma d_0)^2}{24V_2} \cdot \frac{\alpha_p(1 + 2\alpha_c^2)}{\alpha_c}, \quad (11)$$

$$\chi_{14}^{ion} = -\frac{\sqrt{3}N(q\gamma d_0)^3}{48V_2^2} \alpha_p \alpha_c^2 (1 - 2\alpha_c^2). \quad (12)$$

Параметры связей и значения диэлектрических и оптических характеристик широкозонных полупроводников. $\chi_{14}^{el}, \chi_{14}, r_{41}$ даны в единицах 10^{-8} СГСЭ.

	α_p	α_c	Теория								Эксперимент	
			χ_1^{el}	ϵ_∞	χ_1	ϵ_0	γ	χ_{14}^{el}	χ_{14}	$-r_{41}$	ϵ_∞	ϵ_0
C	0	1	0.31	4.90	0.31	4.90	2	-	0	-	5.7	5.7
SiC	0.26	0.97	0.38	5.83	0.43	6.36	1.59	3.87	0.27	0.10	6.5	9.7
BN	0.34	0.94	0.32	5.02	0.38	5.83	1.31	2.18	0.29	0.23	4.5	-
AlN	0.59	0.81	0.38	5.72	0.73	10.12	-0.09	4.36	2.31	1.30	4.8	-
GaN	0.60	0.80	0.40	5.03	0.80	11.05	-0.16	4.68	2.63	1.31	5.8	12.2

Полные восприимчивости, описывающие отклик кристаллов на низкочастотное поле, представляют собой сумму электронных и ионных вкладов

$$\chi_1 = \chi_1^{el}(1 + \vartheta), \quad (13)$$

где

$$\vartheta = \alpha_p^2(1 + 2\alpha_c^2)/2\alpha_c^4,$$

и

$$\chi_{14} = \frac{\sqrt{3}N(q\gamma d_0)^3}{48V_2^2} \alpha_p^3 \alpha_c^2. \quad (14)$$

Таким образом, статическая диэлектрическая проницаемость равна

$$\epsilon_0 = 1 + 4\pi\chi_1.$$

Линейный электрооптический коэффициент r_{41} , описывающий изменение показателя преломления нецентросимметричного кристалла в низкочастотном электрическом поле, связан с χ_{14} соотношением [8,9]

$$r_{41} = -4\pi\chi_{14}/n^4. \quad (15)$$

Результаты расчетов диэлектрических характеристик представлены в табл. 1. Геометрические параметры (d_0 и N) взяты из работы [2], энергетические параметры — из [4], экспериментальные значения — из [2,10-12], в качестве γ была взята средняя величина для всех рассматриваемых соединений, равная 1.27. Отметим, что в приближении ближайших соседей МСО может быть использован для описания не только сфалеритных, но и вюрцитных структур в «кубическом приближении» [2]. Из сравнения результатов расчета ϵ_∞ и ϵ_0 с данными эксперимента видно, что для ковалентных кристаллов (C, SiC) расчетные величины ϵ_∞ несколько занижены, тогда как для нитридов, обладающих более высокой ионностью, вычисленные значения ϵ_∞ превышают экспериментальные. Для ϵ_0 теоретические значения ниже экспериментальных, однако для ионных соединений согласие, по-видимому, лучше, чем для ковалентных. По данным [6], величина η для алмаза составляет 2.2, что хорошо согласуется с нашим значением, равным 2. По результатам работы [5] можно сделать вывод о том, что теория гораздо лучше

Результаты расчета диэлектрических свойств широкозонных полупроводников с учетом металличности. χ_{14}^{el} в единицах 10^{-7} СГСЭ.

	α_m	g_1	g_{14}	γ	ϵ_∞	η	χ_{14}^{el}
C	0.41	1.09	1.22	1.33	5.70	2.35	0
SiC	0.56	1.11	1.28	1.51	7.87	1.78	0.85
BN	0.46	1.04	1.14	1.33	5.03	1.25	0.29
AlN	0.65	0.88	0.88	1.51	4.15	-1.24	0.66
GaN	0.72	0.85	0.83	1.62	4.61	-1.63	0.83

описывает η для кристаллов с малой ионностью. Это позволяет заключить, что $\eta = 1.59$ для SiC — величина достоверная. Что же касается высокоионных соединений, то здесь расхождение между теорией и экспериментом может быть значительным. В [13] для $\chi_{zzz}^{(2)}$ нитрида галлия найдено значение, равное $2.88 \cdot 10^{-8}$ СГСЭ, что вполне удовлетворительно согласуется с нашими результатами. Отметим, что теория [14], основанная на модели Филлипса–Ван Вехтена, дает величину в 22 раза меньшую, чем эксперимент. Экспериментальные данные по r_{41} нам неизвестны.

Таковы результаты расчетов в рамках МСО. Дальнейшее ее развитие заключается в учете взаимодействия двух $|sp^3\rangle$ -орбиталей на одном атоме, что может быть учтено добавлением к энергии связи E (1) дополнительного члена E_m , называемого энергией металлизации [4]

$$E_m = \frac{3}{8} \alpha_m^2 \alpha_c^3 V_2, \quad (16)$$

где металличность

$$\alpha_m = -\sqrt{2} \left[(V_1^a)^2 + (V_1^c)^2 \right]^{1/2}, \quad (17)$$

V_1^a и V_1^c — металлические энергии аниона и катиона [4]. В рамках такого расширенного метода связывающих орбиталей (РМСО) можно показать [5], что выражения (5), (6) для линейной и билинейной электронных восприимчивостей должны быть дополнены соответственно на

$$g_1 = 1 + \frac{9}{16} \alpha_m^2 \alpha_c^2 (1 - 5\alpha_p^2), \quad (18)$$

$$g_{14} = 1 + \frac{21}{16} \alpha_m^2 \alpha_c^2 \left(1 - \frac{27}{7} \alpha_p^2 \right), \quad (19)$$

а к правой части (9) для η должно быть добавлено слагаемое

$$\frac{9}{4} \frac{\alpha_m^2 \alpha_c^4 (1 - 10\alpha_p^2)}{1 + \frac{9}{16} \alpha_m^2 \alpha_c^2 (1 - 5\alpha_p^2)}. \quad (20)$$

Результаты расчетов в рамках РМСО приведены в табл. 2. При этом параметр γ определялся по схеме Харрисона (см. гл. 4 работы [2]) с учетом того, что в наших расчетах $\gamma = 1.33$ для С, 1.71 для Si и 1.96 для Ge. Видно, что поправочные множители g_1 и g_{14} увеличивают значения восприимчивостей для ковалентных кристаллов и уменьшают для ионных. Особенно значительно учет металличности влияет на величину параметра η для кристаллов с высокой ионностью связей. Отметим, что учет металличности есть учет зонных эффектов, так как именно матричные элементы V_1^3 и V_1^c определяют ширину зоны, позволяющей электрону делокализоваться [2]. Недостаточность экспериментальной информации, однако, не позволяет тщательно проанализировать роль учета металличности.

Итак, в рамках теории Харрисона, хорошо зарекомендовавшей себя при описании многих свойств полупроводников, мы рассчитали диэлектрические и оптические характеристики широкозонных материалов. Используемый нами метод позволяет избежать сложных вычислений, обычно неизбежных при расчетах диэлектрических и оптических свойств [15-17], что особенно полезно при предсказании и оценке свойств новых материалов. Удовлетворительное согласие наших результатов с имеющимися экспериментальными данными, к сожалению весьма немногочисленными, позволяет надеяться, что и предсказанные нами значения физических характеристик разумны.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства обороны США.

Список литературы

- [1] Silicon Carbide and Related Materials. Proc. of the Fifth Conf. / Ed. M. G. Spencer. Institute of Physics Conference Series. № 137. Bristol and Philadelphia (1993). P. 737.
- [2] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [3] Harrison W.A. Phys. Rev. **B24**, 10, 5835 (1981).
- [4] Harrison W.A. Phys. Rev. **B27**, 6, 3592 (1983).
- [5] Давыдов С.Ю., Леонов Е.И. ФТТ **29**, 10, 2890 (1987).
- [6] Kastner M. Phys. Rev. **B6**, 6, 2273 (1972).
- [7] Wemple S.H. J. Chem. Phys. **67**, 5, 2151 (1977).
- [8] Давыдов С.Ю., Леонов Е.И. ФТТ **30**, 5, 1326 (1988).
- [9] Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М. (1979). 639 с.
- [10] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К.Кикоина. М. (1976). 1008 с.
- [11] Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев (1987). 608 с.
- [12] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М. (1991). 1232 с.
- [13] Miragliotta J., Brydon W.A., Kistenmacher T.J., Wickenden D.K. In Ref. [1]. P. 537-540.
- [14] Levine B.F. Phys. Rev. **B7**, 6, 2600 (1973).
- [15] Moss D.J., Sipe J.E., van Driel H.M. Phys. Rev. **B36**, 18, 9708 (1987).
- [16] Довгий Я.О., Китык И.В. ФТТ **33**, 2, 416 (1991).
- [17] Китык И.В. ФТТ **33**, 6, 1826 (1991).