

## УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ И ФОНОННЫЕ ЧАСТОТЫ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© С.Ю.Давыдов, С.К.Тизонов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 14 июня 1995 г. Принята к печати 3 июля 1995 г.)

Методом связывающих орбиталей Харрисона рассчитаны упругие постоянные и частоты фононов для кристаллов алмаза, карбида кремния и нитридов бора, алюминия и галлия.

В свете все возрастающего интереса к широкозонным полупроводникам и, одновременно, ввиду явного недостатка экспериментальной информации об их свойствах [1], теоретические оценки физических характеристик этих соединений представляют несомненный интерес. Если подобного рода оценки базируются на теории, хорошо зарекомендовавшей себя при описании других полупроводниковых кристаллов, можно надеяться, что степень их достоверности будет достаточно высока.

В настоящей работе для расчета упругих постоянных и фононных частот широкозонных полупроводников использована хорошо известная модель связывающих орбиталей Харрисона [2-4].

### 1. Упругие постоянные

Действие деформации на полупроводниковые кристаллы традиционно рассматривалось в терминах силовых констант. Наилучших результатов удалось достичь в рамках модели Китинга-Мартина [5-9]. При этом, однако, не учитывался принципиально важный эффект — перераспределение элементарной плотности под действием деформации. Квантово-механический подход к проблеме был сформулирован в работах [10,11]. Этот подход (метод валентных связей) позволил выяснить природу нецентрального взаимодействия в тетраэдрических кристаллах, но требовал довольно трудоемких вычислений. По-видимому, простейшая квантово-механическая модель упругости полупроводников была предложена Харрисоном [2]. В рамках этой модели три упругие постоянные  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  кубического кристалла описываются двумя силовыми константами — центральной  $k_0 = C_0 d^2$  и нецентральной

Таблица 1. Силовые константы и упругие постоянные (в единицах  $10^{11}$  дин · см) широкозонных полупроводников

Параметры	C	SiC	BN	AlN	GaN	
$d, \text{Å}$	1.54	1.88	1.57	1.89	1.94	
$\alpha_c$	1.00	0.97	0.94	0.81	0.80	
$-V_2, \text{эВ}$	10.35	6.94	9.92	6.87	6.52	
$k_0, 10^5 \text{ дин/см}$	5.59	2.29	4.28	1.31	1.21	
$k_1, 10^5 \text{ дин/см}$	0.40	0.16	0.30	0.093	0.086	
$C_0, \text{эВ}$	82.79	50.68	65.91	29.22	26.72	
$C_1, \text{эВ}$	5.88	3.60	4.68	2.07	1.90	
Теория	$B$	52.2	17.6	39.2	10.0	8.4
	$C_s$	33.4	11.3	25.1	6.5	5.4
	$c_{44}$	47.5	14.3	31.8	8.1	6.1
Эксперимент	$B$	44.2	24.6	-	-	-
	$C_s$	47.8	12.3	-	-	-
	$c_{44}$	57.8	19.4	-	-	-

$k_1 = C_1 d^2$  ( $d$  — расстояние между ближайшими соседями), где  $C_0$  и  $C_1$  определяются следующим образом:

$$C_0 = 8\alpha_c^3 |V_2|, \quad (1)$$

$$C_1 = \frac{2\lambda}{3} \alpha_c^3 |V_2|. \quad (2)$$

Здесь  $\alpha_c$  — ковалентность,  $V_2$  — ковалентная энергия,  $\lambda$  — безразмерная константа, связывающая изменение  $V_2$  с изменением угла между связывающим  $|sp^3 \rangle$ -орбиталями  $[2-4]$  (мы используем определение параметров, приведенное в работах  $[3,4]$ ). Для модуля всестороннего сжатия  $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$  и модуля сдвига  $C_s = (c_{11} - c_{12})/2$  получаем из  $[2,12]$

$$B = \frac{2\sqrt{3}}{3} \frac{\alpha_c^3}{d^3} |V_2|, \quad (3)$$

$$C_s = \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda \frac{\alpha_c^3}{d^3} |V_2|, \quad (4)$$

$$c_{44} = 3\sqrt{3} \frac{\lambda}{3 + 2\lambda} \frac{\alpha_c^3}{d^3} |V_2|, \quad (5)$$

откуда сразу же найдем  $C_s = 3\lambda B/4$ ,  $c_{44} = 9\lambda B/2(3 + 2\lambda)$ . Из (3)–(5) следует, что фактор упругой анизотропии  $A$ , определяемый отношением модулей сдвига  $c_{44}/C_s$  и равный единице для упруго-изотропного кристалла, имеет вид

$$A = \frac{6}{3 + 2\lambda}. \quad (6)$$

Так как  $\lambda = 0.85$   $[3]$ ,  $A = 1.28$  (значение  $A > 1$  характерно для всех кристаллов с решеткой алмаза и сфалерита  $[9]$ ),  $C_s = 0.64B$ ,  $c_{44} = 0.81B$ .

Таблица 2. Упругие постоянные (в единицах  $10^{11}$  дин · см) полупроводников для вюрцитной модификации

		$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{44}$	$c_{66}$
SiC	Теория	47.4	50.5	14.8	11.7	14.0	16.3
	Эксперимент	50	56.4	9.2	-	16.8	-
BN	Теория	86.7	111.6	72.9	48.0	3.9	6.9
	Эксперимент	-	-	-	-	-	-
AlN	Теория	22.0	28.4	18.7	12.2	0.9	1.6
	Эксперимент	34.5	39.5	12.5	12	11.8	-
GaN	Теория	18.2	22.9	15.4	10.7	0.8	1.4
	Эксперимент	-	-	-	-	-	-

Результаты расчета упругих модулей широкозонных полупроводников представлены в табл. 1. Для алмаза рассчитанные значения  $B$  и  $c_{44}$  отличаются от экспериментальных [9] на 18%, модуль сдвига  $C_s$  существенно меньше наблюдаемого. Для карбида кремния, наоборот, наилучшее согласие наблюдается для  $C_s$ , тогда как значения  $B$  и  $c_{44}$  занижены. В ряду нитридов BN-AlN-GaN упругие модули убывают, что связано с возрастанием ионности и расстояния между ближайшими соседями.

Заметим, что для нитридов галлия и алюминия кубические упругие модули следует понимать как эффективные упругие постоянные, пересчитанные из стандартной вюрцитной ориентации [13]. Мы, однако, поступим по-другому. Воспользовавшись соотношениями между упругими тензорами структур вюрцита и сфалерита, полученными в [13] и обобщенными в [14,15] на политипы с произвольным фазовым соотношением вюрцит/сфалерит, трансформируем кубические упругие константы в константы, соответствующие чисто вюрцитной структуре. Результаты расчета представлены в табл. 2. Сопоставление с экспериментальными данными для карбида кремния [16] показывает вполне удовлетворительное соответствие. Для нитрида алюминия [17] (данные приводятся по работе [18]) согласие хуже, особенно для  $c_{44}$ , но необходимо отметить, что исследования [17] выполнялись не на монокристаллах.

Для произвольного соотношения вюрцит/сфалерит упругие постоянные нитридов меняются практически так же, как и для карбида кремния [19].

## 2. Фононные частоты.

В рамках простой модели Харрисон показал [2], что характерные частоты колебаний тетраэдерических полупроводников могут быть оценены по следующим формулам:

$$\omega_{TO}^2(0) = \frac{64}{3Md^2} \left(1 + \frac{2\lambda}{3}\right) \alpha_c^3 |V_2|, \quad (7)$$

$$\omega_{TA}^2\left(\frac{2\pi}{a}\right) = \frac{8\lambda}{Md^2}\alpha_c^3|V_2|, \quad (8)$$

$$\omega_{LA}^2\left(\frac{2\pi}{a}\right) = \frac{64}{3Md^2}\left(1 + \frac{\lambda}{3}\right)\alpha_c^3|V_2|, \quad (9)$$

где  $M = 2M_1M_2/(M_1 + M_2)$  — удвоенная приведенная масса,  $a = 4d/\sqrt{3}$  — постоянная решетки. Тогда

$$\omega_{TA}/\omega_{TO} = (3/2\sqrt{2})\sqrt{\lambda/(3+2\lambda)} = 0.45,$$

$$\omega_{LA}/\omega_{TO} = \sqrt{(3+\lambda)/(3+2\lambda)} = 0.81.$$

Для оценки продольной оптической частоты  $\omega_{LO}(0)$  воспользуемся соотношением Лидейна-Сакса-Теллера [20]

$$\omega_{TO}^2/\omega_{LO}^2 = \varepsilon_\infty/\varepsilon_0$$

и выражениями для высокочастотной ( $\varepsilon_\infty$ ) и статической ( $\varepsilon_0$ ) диэлектрической проницаемости, полученными по методу Харрисона в работе [21]. Для широкозонных полупроводников значения  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_0$  вычислены в [22].

Результаты расчетов представлены в табл. 3. Сравнение с экспериментом для алмаза [23] показывает, что наши значения частот  $\omega_{TO}$  и  $\omega_{LA}$  приблизительно в 1.5 раза выше, значения частоты  $\omega_{TA}$  практически совпадают. Соотношения между частотами согласуются лучше. Например, для отношений  $\omega_{TA}/\omega_{TO}$ ,  $\omega_{LA}/\omega_{TO}$  и  $\omega_{TA}/\omega_{LA}$  теория дает соответственно 0.45, 0.81 и 0.55, тогда как на эксперименте имеем 0.62, 0.89 и 0.69. Для кубического карбида кремния согласие с экспериментом [24] значительно лучше, чем для алмаза, хотя и в данном случае вычисленные частоты превышают полученные в эксперименте. Соотношение частот, даваемые теорией и экспериментом, практически совпадают: рассчитанные отношения составляют  $\omega_{TO}/\omega_{LO} = 0.96$ ,

**Таблица 3.** Фононные частоты и  $\Delta = \omega_{LO}(0) - \omega_{TO}(0)$  (в единицах  $10^{14}$  рад/с) широкозонных полупроводников

		C	SiC	BN	AlN	GaN
Теория	$\omega_{TO}(0)$	3.42	1.85	2.95	1.33	1.11
	$\omega_{LO}(0)$	3.42	1.93	3.18	1.77	1.64
	$\Delta$	0	0.08	0.23	0.44	0.53
	$\omega_{TA}(2\pi/a)$	81.54	84	1.33	0.60	0.50
	$\omega_{LA}(2\pi/a)$	2.78	1.50	2.40	1.08	0.90
Эксперимент	$\omega_{TO}(0)$	2.46	1.43	-	-	-
	$\omega_{LO}(0)$	2.46	1.56	-	-	-
	$\Delta$	0	0.13	-	-	-
	$\omega_{TA}(2\pi/a)$	1.52	0.70	-	-	-
	$\omega_{LA}(2\pi/a)$	2.23	1.21	-	-	-

$\omega_{TA}/\omega_{LO} = 0.44$ ,  $\omega_{LA}/\omega_{LO} = 0.78$ ,  $\omega_{TA}\omega_{LA} = 0.55$ , а экспериментальные — 0.92, 0.45, 0.78 и 0.58 соответственно.

В заключение отметим следующее. Как показано в работе [25], связь между ковалентностью  $\alpha_c$  и ионностью  $f_i$  в известной шкале Филлипса-Ван Вехтена [26] имеет вид

$$f_i = 1 - \alpha_c^3,$$

откуда следует, что и упругие модули (3)–(5), и частоты (7)–(9) пропорциональны  $(1 - f_i)$ . Именно такая линейная (или почти линейная) зависимость и наблюдалась для упругих модулей большого числа полупроводниковых кристаллов [13]. Отклонения от зависимости  $(1 - f_i)$  обусловлены разбросом значений  $V_2$ , пропорциональных  $d^{-2}$ .

Таким образом, для широкозонных полупроводников удалось единым образом описать упругие постоянные и фононные частоты, не рассматривая, как в [2], силовые константы  $C_0$  и  $C_1$  как подгруппочные параметры (причем получая два их набора: один — для упругих модулей, другой — для частот), а вычисляя их. Были также найдены соотношения между различными упругими модулями и частотами. Расчеты показали, однако, что эти соотношения выполняются удовлетворительно лишь для соединений с малой ионностью, к которым и относятся широкозонные полупроводники. Для соединений с высокой ионностью необходимо учитывать дальнедействующее кулоновское взаимодействие.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства обороны США.

### Список литературы

- [1] *Proc. 5 Conf. «Silicon Carbide and Related Materials»*, ed. by M.G. Spenser et al. [Inst. Phys. Conf. Ser., N 137 (Bristol-Philadelphia, 1993) p. 737].
- [2] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1.
- [3] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **24**, 5835 (1981).
- [4] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **27**, 3592 (1983).
- [5] P.N. Keating. *Phys. Rev.*, **145**, 637 (1966).
- [6] P.N. Keating. *Phys. Rev.*, **149**, 674 (1966).
- [7] R.M. Martin. *Phys. Rev. B*, **1**, 4005 (1970).
- [8] А.И. Губанов, С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **14**, 1195 (1972).
- [9] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов* (М., Наука, 1985).
- [10] Л.Н. Терентьева, Ю.А. Логачев, Б.Я. Мойшес. *ФТТ*, **14**, 2957 (1972).
- [11] С.Ю. Давыдов. *Изв. АН СССР*, **37**, 2302 (1973).
- [12] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. *ФТТ*, **29**, 299 (1987).
- [13] R.M. Martin. *Phys. Rev. B*, **6**, 4546 (1972).
- [14] А.И. Губанов, С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **17**, 1463 (1975).
- [15] С.Ю. Давыдов, И.Б. Кобяков. *ЖТФ*, **53**, 377 (1983).
- [16] G. Aret, G.R. Schodder. *J. Acoust. Soc. Amer.*, **37**, 384 (1965).
- [17] K. Tsobouchi, K. Sugai, N. Mikoshiba. *Ultrason. Symp. Proc. IEEE* (1981) v. 1, p. 375.
- [18] А.В. Добрынин, И.П. Казаков, Г.А. Найда и др. *Зарубежн. электрон. техн.*, вып. 4, 44 (1989).
- [19] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТТ*, **37**, 2221 (1995).
- [20] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [21] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. *ФТТ*, **30**, 1326 (1988).
- [22] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТТ*, **37**, вып. 10 (1995).

- [23] J.L. Warren, J.L. Yarnell, G. Dolling, R.A. Cowley. Phys. Rev., **158**, 805 (1967).  
[24] W.J. Choyke, D.R. Hamilton, L. Patric. Phys. Rev., A, **133**, 1163 (1964).  
[25] W.A. Harrison. Phys. Rev. B, **8**, 4487 (1973).  
[26] J.C. Phillips. Rev. Mod. Phys., **42**, 317 (1970).

Редактор Л.В. Шаронова

## Elastic constants and phonon frequencies of wide-band-gap semiconductors

*S.Yu. Davydov, S.K. Tikhonov*

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

---