

## АНГАРМОНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 19 апреля 1995 г. Принята к печати 26 апреля 1995 г.)

Методом связывающих орбиталей Харрисона рассчитан модуль сжатия и его зависимость от давления и температуры для алмаза, карбида кремния и нитридов бора, алюминия и галлия. Вычислены постоянные Грюнаузена, коэффициенты теплового расширения и температуры Дебая. Рассчитаны пьезоэлектрические постоянные и их температурные зависимости.

Широкозонные полупроводники являются перспективными материалами микроэлектроники, особенно для области высоких температур [1]. При таких температурах, как известно, важную роль играет решеточный ангармонизм. Проявляется он в том, что упругие и электрофизические параметры материалов становятся температурно-зависимыми. Данные о том, как определенный параметр изменяется с температурой, чрезвычайно важны для приложений. С другой стороны, изучение ангармонических свойств твердых тел дает необходимую информацию о межатомном взаимодействии, так как в теоретическом плане требует знания высших (третьей и четвертой) производных потенциала.

Основанная на модели связывающих орбиталей Харрисона [2-4] теория ангармонических свойств полупроводниковых кристаллов была развита в работах [5,6]. В настоящей работе эта теория используется для расчета высокотемпературных свойств алмаза, карбида кремния и нитридов бора, алюминия и галлия.

### 1. Тепловое расширение и термоупругость

В квазигармоническом приближении [7,8] свободная энергия кристалла  $F$  может быть представлена в виде суммы

$$F = E + F_{\text{vib}}. \quad (1)$$

Внутренняя энергия связи  $E$  (в расчете на одну связь) есть

$$E = -2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2} + V_0 + E', \quad (2)$$

где  $V_2$  и  $V_3$  — ковалентная и полярная энергии,  $V_0$  — энергия отталкивания (здесь и в дальнейшем использовано определение энергетических параметров, соответствующее работе [4]),  $E'$  — часть внутренней энергии, не зависящая от деформации.

Колебательная составляющая свободной энергии  $F_{\text{vib}}$  в пределе высоких температур может быть записана в виде

$$F_{\text{vib}} = \frac{3}{8} k_b T \ln \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{k_b^2 T^2}, \quad (3)$$

где  $\bar{\omega}^2$  — средний квадрат частоты колебаний (эйнштейновская аппроксимация),  $k_b$  — постоянная Больцмана. Исходя из известных соотношений теории решетки ( $\bar{\omega}^2 \sim \nabla^2 E$ ) и пренебрегая нецентральными силами, можно показать, что  $\bar{\omega}^2 = 8k/3M$ , где  $M$  — удвоенная приведенная масса,  $k$  — силовая константа центрального взаимодействия, определяемая как  $\partial^2 E / \partial d^2$  ( $d$  — расстояние между ближайшими соседями). Используя термодинамические определения модуля сжатия  $B$  и коэффициента линейного расширения  $\alpha$ , можно показать [6], что

$$B = \frac{k_0 d_0}{\Omega_0}, \quad \frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{3\sqrt{3}}{32} \frac{k_b}{d_0^3} Q, \quad (4)$$

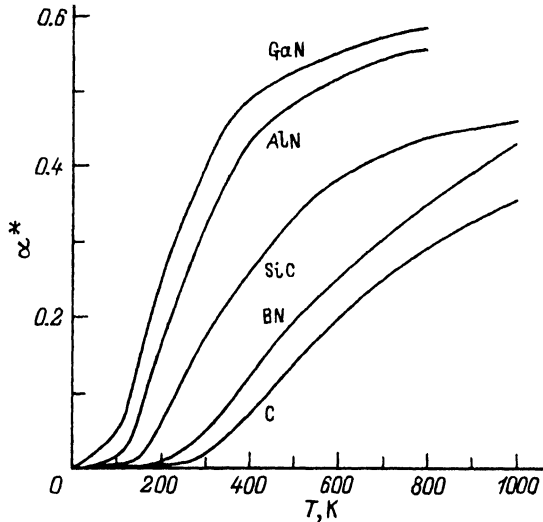
$$\alpha = -\frac{9k_b}{32\sqrt{2}\alpha_c^3} \bar{\gamma}, \quad \frac{\partial B}{\partial P} = 2\bar{\gamma}, \quad (5)$$

$$Q = \alpha_c^{-4} [29 - 6\alpha_p^2 - 71\alpha_p^4 + 44\alpha_p^6 + 4\alpha_p^8], \quad \bar{\gamma} = (3 - \alpha_p^2 - 2\alpha_p^4) / 2\alpha_c^2. \quad (6)$$

Здесь  $d_0$  — равновесное (при  $T = 0$ ) расстояние между ближайшими соседями и  $k_0$  — соответствующая этому расстоянию силовая константа,  $\Omega_0$  — равновесный (при  $T = 0$ ) объем элементарной ячейки,  $\bar{\gamma}$  — постоянная Грюнайзена,  $P$  — давление,  $\alpha_p = [V_3^2 / (V_2^2 + V_3^2)]^{1/2}$  — полярность,  $\alpha_c = [V_2^2 / (V_2^2 + V_3^2)]^{1/2}$  — ковалентность. Отметим, что температурная область, для которой справедливы выражения для  $\partial B / \partial T$  и  $\alpha$ , есть  $T > T_D$ , где температура Дебая может быть определена следующим выражением:

$$k_b T_D = \sqrt{\frac{8k_0}{3M}}. \quad (7)$$

Результаты численных расчетов представлены в табл. 1. Там же приведены экспериментальные данные [9,10], набор которых, к сожалению, крайне ограничен. Для кристаллов алмаза и карбида кремния рассчитанное значение коэффициента линейного расширения  $\alpha$  неплохо согласуется с данными опыта. Для нитридов бора и алюминия теоретические и экспериментальные значения  $\alpha$  различаются приблизительно в 2 раза. Следует, однако, учесть, что выражение (5) для  $\alpha$  справедливо при  $T \gg T_D$ , тогда как экспериментальные значения для нитридов даны для  $T \leq T_D$ . На рисунке представлены зависимости приведенного коэффициента линейного расширения  $\alpha^* = \alpha V_T \Omega / 3k_b$ , где  $V_T$  — изотермический модуль сжатия, рассчитанные для области



Температурные зависимости приведенного коэффициента линейного расширения

температур от 0 до 1000 К аналогично тому, как это было проделано в работе [5]. Видно, что рост  $\alpha$  с температурой увеличивается в ряду C-BN-SiC-AlN-GaN. Поэтому можно надеяться, что в высокотемпературной области согласие теоретического и экспериментального значения  $\alpha$  для AlN будет лучше. Что же касается нитрида бора, то причина столь высокого значения  $\alpha = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ K}$  не ясна. Отметим также хорошее согласие температур Дебая с данными [10].

Расчитанный модуль сжатия алмаза на 18% превышает найденный на опыте, тогда как В карбита кремния заметно ниже наблюдаемого. Температурная зависимость модуля сжатия минимальна у карбида кремния и максимальна у нитрида бора. Зависимость В от давления возрастает с ростом ионности.

В табл. 1 представлено также отношение силовой константы нецентрального взаимодействия  $k_1$  к  $k_0$  — константе центрального взаимодействия. Видно, что это отношение убывает с ростом ионности, что является общим свойством кристаллов  $A_N B_{8-N}$  [10]. По-видимому, именно пренебрежение нецентральным взаимодействием для SiC и приводит к занижению значения модуля упругости.

## 2. Пьезоэлектрические свойства

Как показано в [2], пьезоэлектрическая постоянная кубических кристаллов полупроводников  $e_{14}$  может быть представлена в виде

$$e_{14} = \frac{3}{16d^2} \zeta e e_p^*, \quad (8)$$

где пьезоэлектрический заряд  $e_p^*$  есть

$$e_p^* = z^* - \frac{8}{3} \alpha_c^2 \alpha_p \frac{1 - \zeta}{\zeta}, \quad (9)$$

**Таблица 1.** Параметры связей и термоупругие характеристики широкозонных полупроводников

		C	SiN	BN	AlN	GaN
$d_0, \text{Å}$		1.54	1.88	1.57	1.89	1.94
$\alpha_p$		0	0.26	0.34	0.59	0.60
$\alpha_c$		1.00	0.97	0.94	0.81	0.80
$-V_2, \text{эВ}$		10.35	6.94	9.92	6.87	6.52
$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Теория	3.51	5.92	4.76	12.20	13.48
	Эксперимент [9]	3.83	4.7	7.5	4.8	—
		(800 K)	(800 K)	(300 K)	(300 K)	
$B \cdot 10^{-11}, \text{дин/см}^2$	Теория	52.2	17.6	39.2	10.0	8.4
	Эксперимент [10]	44.2	24.6	—	—	—
$T_D, \text{K}$	Теория	2086	1130	1800	814	674
	Эксперимент [10]	1860	1430	—	—	—
$-\partial B / \partial T \cdot 10^{-8}, \text{дин/см}^2 \text{K}$	Теория	1.78	1.08	2.03	1.56	1.48
$\partial B / \partial P$	Теория	3	3.11	3.23	3.67	3.72
$k_0, \text{эВ/Å}^2$	Теория	34.91	14.34	26.74	8.18	7.10
$k_1 / k_0 \cdot 10^2$	Теория	5.18	4.18	4.08	2.26	2.11
$f_i$	Теория	0	0.10	0.17	0.47	0.49

**Таблица 2.** Пьезоэлектрические характеристики широкозонных полупроводников (кубическая модификация)

Полупроводник	Теория				
	$z^*$	$\zeta$	$e_p^*$	$e_{14}, \text{Кл/м}^2$	$\beta_e \cdot 10^4 \text{K}^{-1}$
SiC	1.04	0.60	0.57	0.29	-2.28
BN	0.36	0.63	-0.11	-0.08	6.26
AlN	1.36	0.77	1.05	0.67	-2.39
GaN	1.40	0.78	1.10	0.68	-6.29

$$z^* = z - 4 + 4\alpha_p. \quad (10)$$

Здесь  $\zeta = (1 - 0.44\alpha_c^3)$  — параметр относительных смещений,  $z$  — валентность металлического иона,  $e$  — заряд позитрона.

Как показано в [6], температурный коэффициент  $e_{14}$ , а именно

$$\beta_e = \frac{1}{e_{14}} \frac{\partial e_{14}}{\partial T}, \quad (11)$$

имеет вид

$$\beta_e = -2\alpha + \beta_\zeta + \beta_p, \quad (12)$$

где температурные коэффициенты  $\zeta$  и  $e_p^*$  соответственно равны

$$\beta_\zeta = -\frac{3}{16} \frac{k_b}{d_0^2 k_1} \frac{(1 - \zeta)^2}{\zeta} Q, \quad (13)$$

$$\beta_p = \frac{8\alpha_c^2 \alpha_p}{e_p^*} \left\{ \left[ 1 + \frac{2}{3} (1 - 3\alpha_p^2) \frac{1 - \zeta}{\zeta} \right] \alpha - \frac{1}{3\zeta} \beta_\zeta \right\}. \quad (14)$$

Константа нецентрального взаимодействия  $k_1$  вычислялась из соотношения

$$\zeta = (k_0 - 4k_1)/(k_0 + 8k_1) \quad [2].$$

Результаты численных расчетов представлены в табл. 2. Видно, что величина  $e_{14}$  нарастает в ряду SiC-AlN-GaN, т.е. увеличивается с ростом ионности соединения. Исключением является нитрид бора, где вследствие малости эффективного заряда  $z^*$  пьезоэлектрический заряд отрицателен. Положительному значению  $e_{14}$  отвечает отрицательный температурный коэффициент. Значения  $\beta_e$  для карбида кремния и нитрида алюминия приблизительно одинаковы, тогда как  $\beta_e$  для VN и GaN равны по величине и противоположны по знаку.

В заключение отметим, что теоретические значения высших производных свободной энергии довольно чувствительны к выбору таблиц атомных термов, на основании которых определяется матричный элемент  $V_3 = (E_h^c - E_h^a)/2$ , где  $E_h^{c,a}$  — энергии  $sp^3$ -орбиталей катиона и аниона. Как, например, показано в работе [6], расчет по таблицам атомных термов Фишер и Хермана-Скиллмана, приведенных в [2], дает различие  $\partial V/\partial P$  для ZnS порядка 40%. Таким образом, по мере появления новых экспериментальных данных о термоупругих свойствах широкозонных полупроводников существует возможность корректировки теории без применения каких-либо подгоночных параметров.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства обороны США.

- [1] *Silicon Carbide and Related Materials. Proc. V Conf.*, ed. by M.G. Spencer et al. [Inst. Phys. Conf. Ser, № 137] (Bristol and Philadelphia, 1993).
- [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] С.Ю. Лавыдов, В.И. Марголин. *ФТТ*, **27**, 3711 (1985).
- [6] С.Ю. Лавыдов, Е.И. Леонов. *ФТТ*, **20**, 299 (1985).
- [7] Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (М., ГИМФЛ, 1963).
- [8] Х. Бетгер. *Принципы динамической теории решетки* (М., Мир, 1986).
- [9] *Физические величины: Справочник* под ред. И.Е. Григорьева. Е.З. Мелихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [10] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашов. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов* (М., Наука, 1985).

Редактор В.В. Чалдышев

## Anharmonic properties of wide-band gap semiconductors

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

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

---