

УДК 621.315.592

Температурная зависимость зонной структуры политипов 3С, 2Н, 4Н и 6Н карбида кремния

© С.М. Зубкова[†], Л.Н. Русина, Е.В. Смелянская*

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, 03680 Киев-142, Украина

* Национальный технический университет „Киевский политехнический институт“, 03056 Киев, Украина

(Получена 22 октября 2001 г. Принята к печати 2 апреля 2002 г.)

Методом эмпирического псевдопотенциала впервые рассчитаны температурные зависимости актуальных экстремумов энергии в высокосимметричных точках Γ , X , L , K , M , A , H зоны Бриллюэна кубической и гексагональных модификаций SiC, а также энергий основных межзонных переходов в этих точках. Влияние температурной зависимости электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру кристалла учитывалось через факторы Дебая–Валлера, а вклад линейного расширения решетки — через температурную зависимость коэффициента линейного расширения. Подробно анализируются особенности температурных зависимостей энергетических уровней, межзонных и внутризонных переходов. Сравнение с имеющимися экспериментальными данными по исследованию свойств p – n –структур на основе карбида кремния, работающих в режиме электрического пробоя, показало хорошее согласие. Например, температурный коэффициент перехода X_{1c} – X_{3c} , определяющего узкую фиолетовую полосу в спектре пробойной электролюминесценции в обратно-смещенных p – n –переходах, оказался существенно меньше температурных коэффициентов межзонных переходов (зона проводимости)–(валентная зона). Это хорошо согласуется с экспериментальной кривой температурного коэффициента спектрального состава излучения, имеющей минимум в той же спектральной области.

1. Введение

Как показали многочисленные исследования, проводившиеся с 30-х годов в России, США, Германии, Японии, монокристаллический карбид кремния является одним из перспективнейших и ценнейших материалов твердотельной электроники [1]. Благодаря высокой механической твердости, химической и радиационной стойкости он не имеет конкурентов при создании приборов для работы в экстремальных условиях. Малые коэффициенты диффузии примесей и дефектов обуславливают минимальную деградацию параметров приборов. Изделия на основе SiC удовлетворяют самым жестким требованиям к эксплуатационным характеристикам: работают при температурах выше 800 К; имеют стойкость к потокам нейтронов на 1.5–2 порядка выше по сравнению с приборами на основе Si, GaAs, GaP; работают в агрессивных средах, в сильных магнитных полях.

Высокая электро- и фотолюминесцентная активность материала позволяют создавать на основе различных политипов карбида кремния широкий класс элементов оптоэлектроники — например, фотодетекторы, инжекционные и пробойные разноцветные светодиоды, излучение которых перекрывает весь видимый диапазон длин волн.

В связи с постоянным расширением сфер применения карбида кремния в твердотельной электронике требуются все более детальные знания об электронной структуре вещества и ее зависимости от внешних воздействий. В то время как расчеты влияния давления на зонную

структуру SiC уже появились [2], в литературе практически отсутствуют сведения об экспериментальных и теоретических исследованиях влияния температуры на зонную структуру различных политипов карбида кремния.

Теоретическому исследованию температурной зависимости зонной структуры карбида кремния кубической (3С) и гексагональных (2Н, 4Н и 6Н) модификаций посвящена настоящая работа.

2. Краткий обзор современного состояния теории температурной зависимости зонной структуры полупроводников

Температурная зависимость одноэлектронных уровней энергии $E(T)$ обусловлена двумя эффектами: тепловым расширением решетки, связанным с зависимостью этих уровней от объема элементарной ячейки, и электрон-фононным взаимодействием (см. обзор [3]). Согласно теории Брукса и Ю [4], основной вклад в зависимость $E(T)$ одноэлектронной зонной структуры можно учесть через температурную зависимость факторов псевдопотенциала.

Известно, что метод эмпирического псевдопотенциала сводится к решению уравнения Шредингера

$$[-\nabla^2 + V(r)] \psi_k(r) = E(k) \psi_k(r), \quad (1)$$

где $V(r)$ — кристаллический псевдопотенциал. Фурье-компоненты $V(r)$ полностью определяют зонную струк-

[†] E-mail: svzubkova@yahoo.com

туру кристалла. Рассматривая кристаллический псевдопотенциал в виде суперпозиции псевдопотенциалов составляющих кристалл атомов, получим

$$V(G) = \sum_j S_j(G)V_j(G), \quad (2)$$

где $S_j(G) = e^{iG \cdot r_j}$ — структурный фактор, G — вектор обратной решетки, r_j — радиус-вектор j -го атома, $V_j(G)$ — фурье-компонента j -го атомного псевдопотенциала. Согласно теории Брукса и Ю, при конечных температурах $S_j(G)$ переходит в

$$S_j(G) = e^{iG \cdot r_j} e^{-W_j(G,T)}, \quad (3)$$

где $W_j(G, T)$ — фактор Дебая–Валлера для j -го атома. На практике используют много приближенных, в том числе полуэмпирических, формул [3]. Так, для кристаллов со структурой алмаза и сфалерита

$$W_j(G, T) = \frac{1}{6} |G|^2 \langle u_j^2 \rangle, \quad (4)$$

где $\langle u_j^2 \rangle$ — полное среднеквадратичное смещение j -го атома. Фактически это равносильно замене потенциала $V_j(G)$ на зависящий от температуры

$$V_j(G, T) = V_j(G) \exp\left(-\frac{1}{6} |G|^2 \langle U_j^2 \rangle\right). \quad (5)$$

Таким образом учитывается влияние температурной зависимости электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру кристалла.

Тепловое расширение решетки учитывается простой заменой масштаба форм-факторов [5] путем умножения фурье-компонент псевдопотенциала на $a^3(0)/a^3(T)$ (a — постоянная решетки).

Вообще говоря, в полной теории рассматривается еще третий тип вклада в зависимость зонной структуры от температуры, так называемая „собственная энергия“ Фана [6]. Расчеты температурной зависимости межзонных промежутков для кристаллов со структурой типа цинковой обманки показали [7], что при высоких температурах основной вклад дают факторы Дебая–Валлера в результате существенной компенсации двух других вкладов противоположного знака. Термы „собственной энергии“ специфичны для каждого электронного состояния и фонона, поэтому их расчет оказывается весьма трудоемким. В [8] было показано, что погрешности в определении факторов Дебая–Валлера часто превышают поправки от учета „собственной энергии“ по Фану. В предлагаемой работе мы пренебрегли вкладом „собственной энергии“.

В эксперименте фактор Дебая–Валлера определяет температурную зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей частицей в кристалле,

$$I = I_0 e^{-W_j(G,T)}, \quad (6)$$

и определяется из опытных данных.

Для расчета температурной зависимости зонной структуры кристаллов в литературе используются как экспериментальные, так и теоретические значения фактора Дебая–Валлера. Так, в [9,10] были рассчитаны температурные зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ в кристаллах типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. Для вычисления факторов Дебая–Валлера использовалась модель жестких ионов в динамике решетки. В [11] развита теория $E_g(T)$ для кубических кристаллов групп A^{IV} , $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. Температурная зависимость прямой и непрямой запрещенных зон, E_{gd} и E_{gi} , в кристаллах германия и кремния детально изучена в [12–14]. Расчетный коэффициент температурного изменения E_{gi} в Ge в 2 раза больше, чем в Si, что связано с различием в зависимостях $E(T)$ минимумов в точках L и X нижней зоны проводимости этих кристаллов.

По нашим сведениям подобные расчеты для карбида кремния практически не проводились. В [15] исследовалось влияние политипизма на тепловые свойства SiC. Наряду со свободной энергией и температурой Дебая были рассчитаны в модели заряженных связей, а также из первых принципов в приближении функционала плотности, температурные зависимости среднеквадратичных смещений атомов Si и C в кубическом карбиде кремния в интервале температур $T = 0–400$ К. При комнатной температуре усредненное смещение атома углерода (кремния) из равновесного положения получилось равным 0.057 \AA (0.051 \AA), с повышением температуры обе кривые приближаются друг к другу. Для гексагональных политипов $2H$ -, $4H$ - и $6H$ -SiC были рассчитаны отклонения среднеквадратичных смещений атомов углерода и кремния от соответствующих значений в $3C$ -SiC.

3. Сравнительное исследование зонной структуры политипов $3C$ -, $2H$ -, $4H$ - и $6H$ -SiC методом эмпирического псевдопотенциала

В настоящей работе зонная структура кубического ($3C$) и гексагональных ($2H$, $4H$ и $6H$) модификаций карбида кремния рассчитывалась методом эмпирического псевдопотенциала с использованием 116, 197, 385 и 477 плоских волн, что соответствует выбору $|G_{\max}|^2 \leq 18.75$. Расчет проводился в точках и направлениях высокой симметрии в зонах Бриллюэна гранцентрированной кубической решетки и гексагональной решетки, приведенных ниже на рисунках соответствующих зонных структур. Чтобы получить достаточно надежные температурные зависимости, зонная структура вычислялась для девяти наборов форм-факторов для каждого политипа в отдельности (см. табл. 1), определенных из (5) в температурном промежутке $0–400$ К с интервалом 50 К.

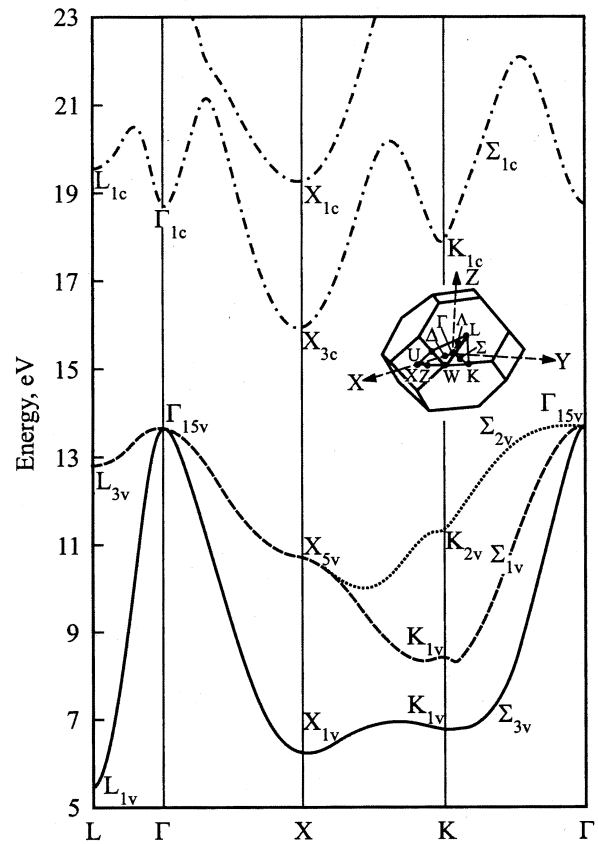
Мы оценили, как влияет температурная зависимость

$$G^2(T)/4\pi^2 = \{3, 4, 8, 11, 12, 16\} / \{a_{\text{SiC}}^2(T)/a_0^2\}$$

на точность определения форм-факторов SiC через форм-факторы Si и C по методу, изложенному в [16].

Таблица 1. Зависимость форм-факторов псевдопотенциала углерода и кремния в SiC от температуры

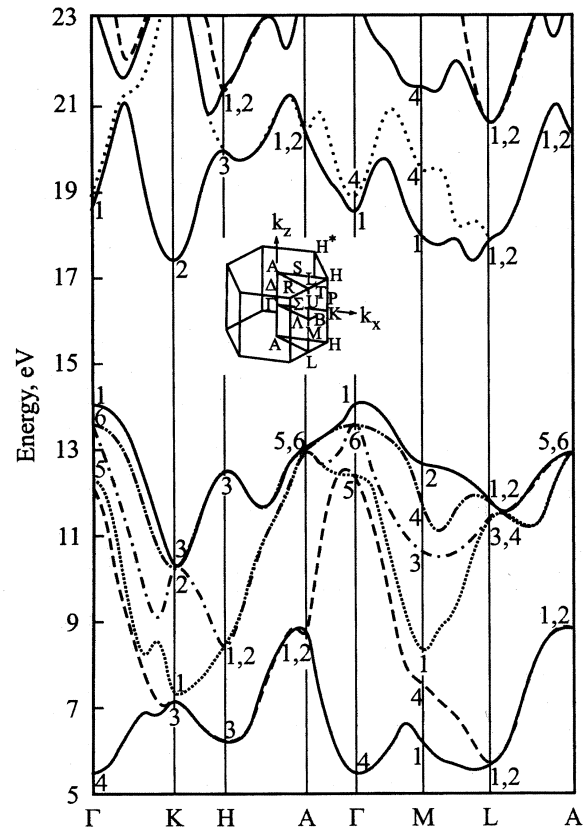
| Углерод | Форм-факторы псевдопотенциала, R_{ij} | | | | | |
|---------|---|----------|---------|---------|---------|---------|
| | $V(3)$ | $V(4)$ | $V(8)$ | $V(11)$ | $V(12)$ | $V(16)$ |
| T, K | | | | | | |
| 0 | -0.4521 | -0.4142 | -0.1109 | 0.1294 | 0.1840 | 0.1319 |
| 50 | -0.4521 | -0.4142 | -0.1109 | 0.1293 | 0.1840 | 0.1318 |
| 100 | -0.452 | -0.4141 | -0.1109 | 0.1292 | 0.1839 | 0.1317 |
| 150 | -0.4517 | -0.4139 | -0.1107 | 0.1290 | 0.1836 | 0.1314 |
| 200 | -0.4513 | -0.4134 | -0.1105 | 0.1288 | 0.1832 | 0.1310 |
| 250 | -0.4508 | -0.4128 | -0.1103 | 0.1284 | 0.1827 | 0.1306 |
| 300 | -0.45 | -0.412 | -0.11 | 0.128 | 0.182 | 0.13 |
| 350 | -0.4492 | -0.4111 | -0.1096 | 0.1275 | 0.1813 | 0.1293 |
| 400 | -0.4483 | -0.4103 | -0.1093 | 0.1270 | 0.1806 | 0.1287 |
| Кремний | Форм-факторы псевдопотенциала, R_{ij} | | | | | |
| T, K | $V(3)$ | $V(4)$ | $V(8)$ | $V(11)$ | $V(12)$ | $V(16)$ |
| 0 | -0.1669 | -0.0201 | 0.1313 | 0.0020 | 0 | 0 |
| 50 | -0.1668 | -0.0201 | 0.1312 | 0.0020 | 0 | 0 |
| 100 | -0.1668 | -0.0201 | 0.1311 | 0.0020 | 0 | 0 |
| 150 | -0.1667 | -0.0201 | 0.131 | 0.0020 | 0 | 0 |
| 200 | -0.1665 | -0.0201 | 0.1306 | 0.0020 | 0 | 0 |
| 250 | -0.1663 | -0.0200 | 0.1304 | 0.0020 | 0 | 0 |
| 300 | -0.166 | -0.02 | 0.13 | 0.002 | 0 | 0 |
| 350 | -0.1657 | -0.0199 | 0.1296 | 0.0020 | 0 | 0 |
| 400 | -0.1653 | -0.01991 | 0.1291 | 0.0020 | 0 | 0 |

**Рис. 1.** Зонная структура 3С-SiC.

Оказалось, что величина $G^2(T)$ в интервале 0–400 К изменяется не более, чем на 0.3%. Поэтому зависимостью от T в $V\{G_i^2[a_{SiC}(T)]\}$ можно пренебречь.

Для учета изменения масштаба форм-факторов, связанного с тепловым расширением решетки исследуемых кристаллов, использовались функции постоянных решетки от температуры $a(T)$ и $c(T)$, полученные из данных о зависимости коэффициента линейного расширения решетки от температуры. Среднеквадратичные отклонения атомов кремния и углерода в карбиде кремния из положения равновесия в зависимости от температуры взяты нами из [17], где они были рассчитаны как функции собственных частот и собственных векторов состояний фононов, полученных в модифицированной модели жестких ионов.

Кратко остановимся на важнейших особенностях зонных структур рассмотренных политипов, сравнив их между собой и с результатами расчетов других авторов. Зонная структура карбида кремния кубической модификации при 300 К была рассчитана тремя способами: традиционный расчет в кубической 3С-ячейке (рис. 1); нетрадиционный расчет в гексагональной 3Н-ячейке (для удобства сравнения с гексагональными политипами); расчет в системе координат для 6Н-SiC с чередованием слоев $abcabc$ (для прямого сравнения зонных структур, рассчитанных в одной системе координат). Как и следовало ожидать, непрямая ширина запрещенной зоны во всех трех расчетах одинакова и равна 2.31 эВ. Сравнение показывает, что трехкратное выро-

**Рис. 2.** Зонная структура 2Н-SiC.

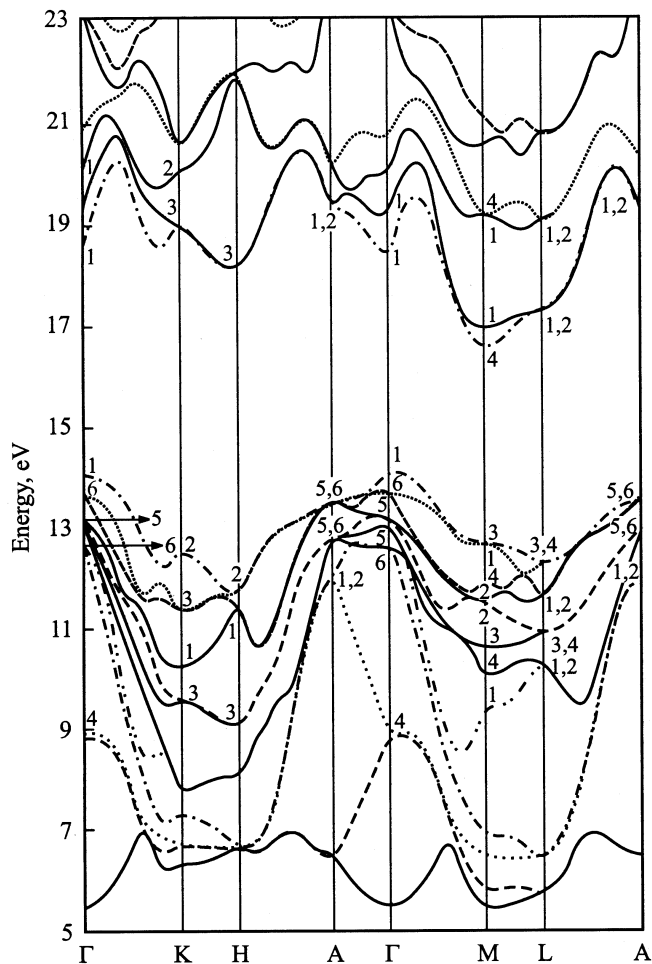


Рис. 3. Зонная структура 4H-SiC.

ждение максимума валентной зоны (без учета спин-орбитального взаимодействия), очевидно, сохраняется во всех трех способах расчета, причем уровень $\Gamma_{15v}(3\times)$ в 3C-SiC переходит в $\Gamma_1(1\times)$, $\Gamma_6(2\times)$ в 3H-SiC и аналогично в 6H-SiC (*abcabc*).

На рис. 2, 3 и 4 представлены зонные структуры гексагональных политипов 2H-, 4H- и 6H-SiC при 300 К. Использование симметризованных комбинаций плоских волн для точек высокой симметрии позволило обозначить неприводимые представления, по которым преобразуются соответствующие электронные состояния. Как видно из рисунков, максимум валентной зоны расщепляется, причем величина расщепления $\Delta(\Gamma_1 - \Gamma_6)$ растет с увеличением степени гексагональности.

Так, $\Delta(\Gamma_1 - \Gamma_6) = 0.285, 0.407, 0.466$ эВ в 6H-, 4H- и 2H-SiC, имеющих, соответственно 33, 50 и 100% гексагональности. Это качественно согласуется с результатами [18], которые весьма занижены по сравнению с нашими результатами и с экспериментальными данными.

На рис. 5 в удобном для сравнения виде представлены нижние зоны проводимости и верхние валентные зоны трех политипов SiC, рассчитанные в еди-

ной системе координат, использованной для 6H-SiC. В этом случае чередование слоев *abcabc* соответствует кубическому SiC со степенью гексагональности 0%, чередование слоев *abcba* соответствует 6H-SiC со степенью гексагональности 33.3%, а чередование слоев *ababab* соответствует 2H-SiC со степенью гексагональности 100%. Рисунок показывает большое сходство зонных структур этих политипов. Хорошо видно, как изменяются уровни энергии с ростом степени гексагональности политипов от 3H- до 2H-SiC. Так, например, минимум нижней зоны проводимости расположен: 3H-SiC — в точке $M [2\pi/a](0.82, 0, 0)$; 6H-SiC — в точке $M [2\pi/a](0.82, 0, 0.05)$ на направлении $M-L$; 2H-SiC — в точке $K [2\pi/a](0.94, 0, 0)$. В нашей системе отсчета эти минимумы имеют энергии соответственно 15.898, 16.526, 17.397 эВ. Последняя величина на 0.01 эВ отличается от энергии следующего минимума в 2H-SiC, расположенного в той же точке, что нижний минимум в 6H-SiC. Максимумы верхней валентной зоны в этих политипах расположены в точке Γ и имеют энергии 13.684, 13.919, 14.039 эВ для 3H-, 6H- и 2H-SiC соответственно.

На этом же рис. 5 для наглядности графически показаны зависимости максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости от степени гексагональности политипа, рассчитанные, как уже упоминалось, в общей системе координат. Минимум зоны проводимости более

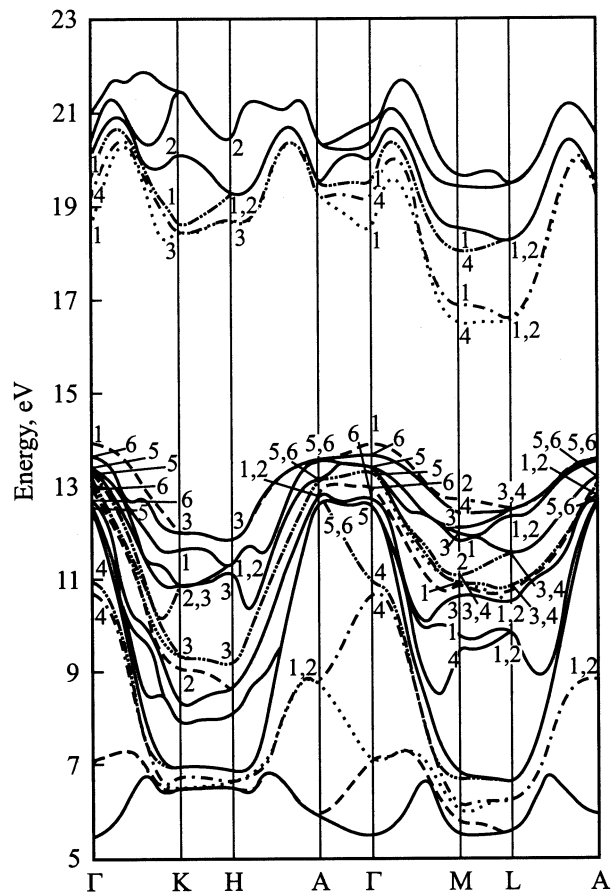


Рис. 4. Зонная структура 6H-SiC.

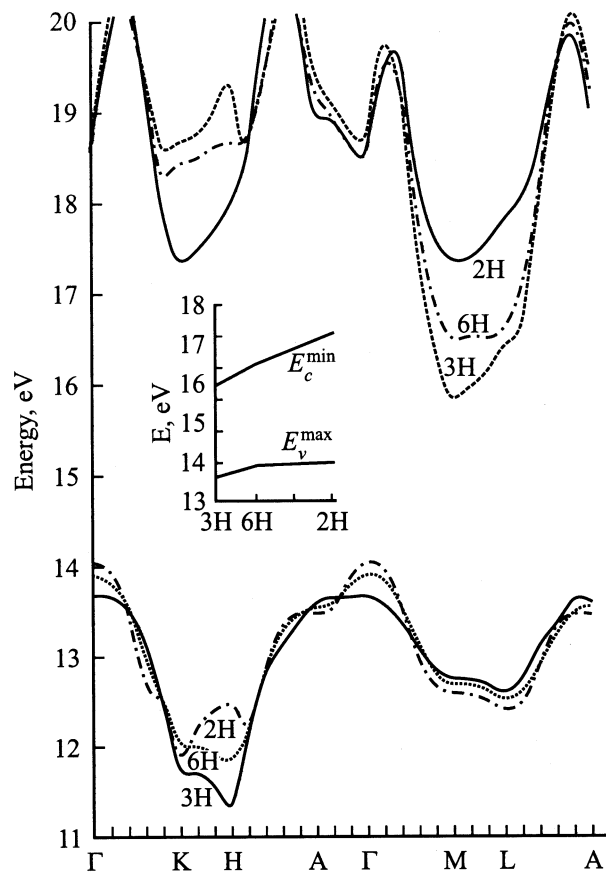


Рис. 5. Нижние зоны проводимости и верхние валентные зоны в 3H-, 6H- и 2H-SiC, рассчитанные в единой системе координат для 6H-SiC (чередование слоев *abcabc* соответствует кубическому SiC со степенью гексагональности 0%, чередование слоев *abcba* соответствует 6H-SiC со степенью гексагональности 33.3%, чередование слоев *ababab* соответствует 2H-SiC со степенью гексагональности 100%). На вставке — зависимости максимума валентной зоны E_v^{\max} и минимума зоны проводимости E_c^{\min} от степени гексагональности в политипах 3H-, 6H- и 2H-SiC.

подвижен и при переходе от 6H к 2H растет приблизительно в 7 раз быстрее максимума валентной зоны. Отметим, что для включения политипа 4H-SiC в единую систему координат необходимо было бы провести расчет для 12H-SiC с соответствующим чередованием слоев.

В табл. 2 приведены энергии основных межзонных переходов, а также имеющиеся в литературе результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные. Сравнение показывает удовлетворительное согласие с псевдопотенциальными расчетами других авторов и экспериментальными результатами. Расчеты в приближении локальной плотности в рамках обобщенной теории функционала плотности дают заниженные результаты, особенно для ширины не прямой запрещенной зоны. Наши результаты очень чувствительны к выбору атомных форм-факторов и к величинам параметров решетки.

4. Исследование температурных коэффициентов энергий основных межзонных переходов и электронных уровней

На основе данных по зонной структуре, полученных в предыдущем разделе, рассчитаны температурные зависимости энергий основных межзонных переходов и электронных уровней в политипах 3С-, 2Н-, 4Н- и 6Н-SiC, а также исследованы основные свойства и характеристики этих зависимостей.

4.1. Кубический 3С-SiC

Анализ температурной зависимости актуальных уровней энергии зон проводимости и валентной, расположенных в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна Г, X, L, K (в решетке цинковой обманки), показал, что температурный коэффициент изменения нижних уровней зоны проводимости — отрицательный и в среднем на 30% больше по абсолютной величине положительного температурного коэффициента уровней верхней валентной зоны в интервале $T = 0-400$ К. Таким образом, с ростом температуры уровни зон проводимости и валентной сближаются, ширины прямой и не прямой запрещенных зон изменяются со средней скоростью $dE_{gd}(\Gamma_{1c}-\Gamma_{15v})/dT = -3.6 \cdot 10^{-4}$ эВ/град, $dE_{gi}(X_{3c}-\Gamma_{15v})/dT = -2.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 0-400$ К. В интервале $T = 300-400$ К температурный коэффициент ширины не прямой запрещенной зоны составляет $dE_{gi}(X_{1c}-\Gamma_{15c})/dT = -3.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/град, что согласуется с экспериментальной величиной, приблизительно равной $-4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град [3].

В табл. 3 в качестве типичного примера для всех рассмотренных нами политипов представлены температурные зависимости энергий 6 основных межзонных переходов и энергий одноэлектронных уровней в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна 3С-SiC. Видно, что уровни зоны проводимости плавно понижаются, а уровни валентной зоны плавно поднимаются с ростом температуры. По степени уменьшения скорости изменения рассчитанные нами уровни располагаются так: $\Gamma_{1c}, L_{1c}, \Gamma_{15v}, L_{3v}, L_{3c}, X_{1c}, X_{3c}, X_{3v}, \Gamma_{15c}$.

Анализ показал, что скорости температурного изменения энергий зонных уровней и межзонных переходов (температурные коэффициенты α_T) увеличиваются с ростом температуры. Так, среднее значение α_T для уровней валентной зоны в 1.5 раза больше в интервале температур 200–400 К по сравнению с 0–200 К, а для уровней зоны проводимости в 6.2 раза больше.

4.2. Гексагональный 2H-SiC

На основе расчетов зонной структуры 2H-SiC при различных температурах были проанализированы температурные зависимости энергий электронных уровней

Таблица 2. Сравнение основных межзонных расстояний в политипах 3С-, 2Н-, 4Н- и 6Н-SiC

| Политип | Величины межзонных расстояний | | | | | |
|---------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|
| | $X_{3c}-\Gamma_{15v}$ | $X_{3c}-L_{3v}$ | $\Gamma_{1c}-\Gamma_{15v}$ | $X_{3c}-X_{5v}$ | $X_{1c}-\Gamma_{15v}$ | $L_{1c}-\Gamma_{15v}$ |
| 3С | 2.31* | 3.19* | 5.03* | 5.23* | 5.59* | 5.83* |
| | 2.40 [16] | 3.26 [16] | 5.14 [16] | 5.27 [16] | 5.64 [16] | 5.93 [16] |
| | 2.39 [19] | 3.57 [19] | 6.00 [19] | 6.00 [19] | 5.66 [19] | 6.54 [19] |
| | 2.35 [20] | 3.55 [20] | 7.42 [20] | 5.99 [20] | 5.5, 4.7 [20] | 4.20 [20] |
| | 2.646 [21] | | | | | |
| | 1.24 [22] | | 6.30 [22] | | | 5.37 [22] |
| | 1.21 [23] | | 6.27 [23] | | | 5.32 [23] |
| | 1.27 [18] | | 5.99 [18] | | | |
| 2Н | $K_{2c}-\Gamma_{1v}$ | $M_{1c}-\Gamma_{1v}$ | $L_{1c}-\Gamma_{1v}$ | $K_{2c}-\Gamma_{6v}$ | $M_{1c}-\Gamma_{6v}$ | $\Gamma_{1c}-\Gamma_{1v}$ |
| | 3.37* | 3.72* | 3.81* | 33.87* | 4.22* | 4.47* |
| | 3.35 [16] | 3.75 [16] | 3.82 [16] | 4.02 [16] | 4.42 [16] | 4.46 [16] |
| | 3.33 [19] | | | | | 4.86 [23] |
| | 2.05 [22] | 2.72 [22] | | | | |
| | 2.10 [18] | 2.72 [18] | 3.31 [18] | | | 5.07 [18] |
| 4Н | $M_{4c}-\Gamma_{1v}$ | $M_{1c}-\Gamma_{1v}$ | $M_{4c}-\Gamma_{6v}$ | $L_{1c}-\Gamma_{1v}$ | $M_{1c}-\Gamma_{6v}$ | $M_{4c}-\Gamma_{5v}$ |
| | 2.62* | 2.98* | 3.02* | 3.32* | 3.38* | 3.48* |
| | 2.80 [16] | 3.15 [16] | 3.22 [16] | 3.57 [16] | 3.58 [16] | 3.70 [16] |
| | 3.27 [19] | $K_{2c}-\Gamma_{1v}$ | $\Gamma_{1c}-\Gamma_{1v}$ | | | |
| | 2.14 [22] | 5.14* | 4.48* | | | |
| | 2.18 [18] | 3.81 [22] | 5.18 [22] | | 2.59 [18] | |
| 6Н | $M_{4c}-\Gamma_{1v}$ | $L_{1c}-\Gamma_{1v}$ | $M_{4c}-\Gamma_{6v}$ | $L_{1c}-\Gamma_{6v}$ | $M_{1c}-\Gamma_{1v}$ | $M_{4c}-\Gamma_{5v}$ |
| | 2.66* | 2.73* | 2.95* | 3.012* | 3.014* | 3.27* |
| | 2.45 [16] | 2.51 [16] | 2.67 [16] | 2.73 [16] | 2.90 [16] | 2.91 [16] |
| | 3.02 [19] | $K_{3c}-\Gamma_{1v}$ | $\Gamma_{1c}-\Gamma_{1v}$ | | | |
| | 1.98 [22] | 4.87* | 4.66* | | | |
| | 1.96 [18] | 3.41 [22] | 5.18 [22] | | | |
| | 2.92 [24] | | 5.49 [18] | | | |

Примечание. * — данная работа; [16] — метод ЭПП; [19] — экспериментальные данные; [20] — приближение функции Грина и экранированного потенциала Кулона; [21] — приближение локальной плотности в обобщенной теории функционала плотности (GDFI/LDA); [22] — *ab initio* метод самосогласованного псевдопотенциала; [23] — метод локальных псевдопотенциалов; [18] — DFT/LDA-метод; [24] — LMTO-метод.

и межзонных переходов в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна Γ , K , H , A , M и L (в решетке вюрцита). Уровни энергий зон проводимости и валентной, аналогично наблюдаемому в кубическом SiC, плавно сближаются, и энергии межзонных переходов уменьшаются. Так, для ширин прямой и непервой запрещенных зон имеем $dE_{gd}(\Gamma_{1c}-\Gamma_{1v})/dT = -3.2 \cdot 10^{-4}$ эВ/град и $dE_{gi}(K_{2c}-\Gamma_{1v})/dT = -2.4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале 0–200 К, $-4.7 \cdot 10^{-4}$ и $-3.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/град соответственно в интервале 200–400 К.

Для межзонных переходов $M_{1c}-\Gamma_{1v}$, $L_{1c}-\Gamma_{1v}$, $K_{2c}-\Gamma_{6v}$, $M_{1c}-\Gamma_{6v}$ температурные коэффициенты α_T в интервале $T = 0-400$ К равны соответственно $-3.0 \cdot 10^{-4}$, $-2.8 \cdot 10^{-4}$, $-3.0 \cdot 10^{-4}$, $-3.4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град. Усредненная по этим переходам величина температурного коэффициента составляет $\alpha_T = -1.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 0-200$ К и $\alpha_T = -3.2 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 200-400$ К.

4.3. Гексагональный 4Н-SiC

Как и в предыдущих случаях, имеют место плавные зависимости энергий электронных уровней межзонных переходов от температуры. Ширины прямой ($\Gamma_{1c}-\Gamma_{1v}$) и непервой ($M_{4c}-\Gamma_{1v}$) запрещенных зон уменьшаются со скоростью $-1.4 \cdot 10^{-4}$ и $-1.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/град соответственно в интервале 0–200 К и со скоростью $-3.3 \cdot 10^{-4}$ и $-4.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале 200–400 К. Для остальных переходов между валентной зоной и зоной проводимости значения α_T изменяются в пределах $-(1.1 \div 1.4) \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 0-200$ К и $-(3.6 \div 4.2) \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 200-400$ К.

4.4. Гексагональный 6Н-SiC

Как и в ранее рассмотренных политипах, величины электронных уровней и ширины межзонных переходов плавно зависят от температуры. Ширины прямой

Таблица 3. Температурная зависимость межзонных расстояний и одноэлектронных энергетических уровней в 3С-SiC

| T, K | $X_{3c}-\Gamma_{15v}$ | $X_{3c}-L_{3v}$ | $\Gamma_{1c}-\Gamma_{15v}$ | $X_{3c}-X_{5v}$ | $X_{1c}-\Gamma_{15v}$ | $L_{1c}-\Gamma_{15v}$ | $X_{1c}-X_{3c}$ |
|--------|-----------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| 0 | 2.37546 | 3.24896 | 5.11829 | 5.28421 | 5.65828 | 5.90467 | 3.28282 |
| 50 | 2.37483 | 3.2484 | 5.11539 | 5.28367 | 5.65643 | 5.90266 | 3.2816 |
| 100 | 2.37177 | 3.24534 | 5.11052 | 5.2807 | 5.65441 | 5.89954 | 3.28264 |
| 150 | 2.35989 | 3.23419 | 5.09734 | 5.27151 | 5.64512 | 5.88891 | 3.28523 |
| 200 | 2.34661 | 3.22165 | 5.07866 | 5.26045 | 5.63042 | 5.87274 | 3.28381 |
| 250 | 2.33187 | 3.20767 | 5.06052 | 5.24823 | 5.61512 | 5.85614 | 3.28325 |
| 300 | 2.30977 | 3.18643 | 5.03323 | 5.22905 | 5.59303 | 5.83197 | 3.28326 |
| 350 | 2.2876 | 3.16528 | 5.00508 | 5.21015 | 5.56912 | 5.80601 | 3.28152 |
| 400 | 2.26139 | 3.14002 | 4.97325 | 5.18748 | 5.54438 | 5.77894 | 3.28299 |

| T, K | Γ_{15v} | Γ_{1c} | X_{3v} | X_{3c} | X_{1c} | L_{3v} | L_{1c} | L_{3c} |
|--------|----------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0 | 13.45972 | 18.57800 | 10.55097 | 15.83518 | 19.11800 | 12.58621 | 19.36438 | 23.17272 |
| 50 | 13.46054 | 18.57593 | 10.55170 | 15.83537 | 19.11697 | 12.58697 | 19.3632 | 23.17266 |
| 100 | 13.46132 | 18.57184 | 10.55238 | 15.83309 | 19.11572 | 12.58775 | 19.36085 | 23.17127 |
| 150 | 13.47087 | 18.56820 | 10.55925 | 15.83076 | 19.11598 | 12.59656 | 19.35977 | 23.17010 |
| 200 | 13.48022 | 18.55888 | 10.56638 | 15.82683 | 19.11064 | 12.60518 | 19.35296 | 23.16747 |
| 250 | 13.48813 | 18.54866 | 10.57177 | 15.82000 | 19.10325 | 12.61233 | 19.34427 | 23.15854 |
| 300 | 13.49790 | 18.53113 | 10.57862 | 15.80767 | 19.09093 | 12.62124 | 19.32987 | 23.14488 |
| 350 | 13.50826 | 18.51334 | 10.58571 | 15.79586 | 19.07738 | 12.63058 | 19.31427 | 23.13012 |
| 400 | 13.52124 | 18.49449 | 10.59515 | 15.78262 | 19.06561 | 12.64261 | 19.30017 | 23.11738 |

Примечание. Энергии приведены в эВ.

($\Gamma_{1c}-\Gamma_{1v}$) и непрямой ($M_{4c}-\Gamma_{1v}$) запрещенной зоны уменьшаются со скоростью $-1.8 \cdot 10^{-4}$ и $-2.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/град соответственно в интервале $T = 0-200$ К и со скоростью $-4.6 \cdot 10^{-4}$ и $-3.2 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 200-400$ К.

Последний результат хорошо согласуется с экспериментальным значением $-3.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/град [25]. Для остальных переходов между валентной зоной и зоной проводимости значения α_T колеблется в пределах $-(1.2 \div 1.4) \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 0-200$ К и $-(3.7 \div 4.1) \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале 200–400 К.

5. Особенности температурных коэффициентов энергий некоторых внутризонных переходов

Остановимся на характере температурной зависимости энергии перехода $X_{1c}-X_{3c}$ между подзонами зоны проводимости в 3С-SiC. Она показана на рис. 6. Здесь же для сравнения приведена типичная температурная зависимость энергии межзонного перехода $E_{gd}(2H) = f(T)$. Предполагается, что переход $X_{1c}-X_{3c}$ определяет узкую фиолетовую полосу в спектре пробойной электролюминесценции $p-n$ -структур на основе 3С-SiC [26]. В отличие от межзонных переходов, $E(X_{1c}-X_{3c})$ изменяется с ростом температуры скачками, периодически меняя знак температурного коэффициента α_T . При этом усредненная величина α_T оказалась существенно меньше по абсолютной величине температурного коэффициента энергии межзонных переходов. Так, в интервале $T = 300-400$ К $\alpha_T(X_{1c}-X_{3c}) = -0.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/град, тогда как α_T для межзонных переходов колеблется в пределах $-(2.6 \div 4) \cdot 10^{-4}$ эВ/град.

В [27] по результатам измерения спектрального состава пробойной электролюминесценции в $p-n$ -структурах на основе 3С-SiC при температурах 300 и 400 К был оценен температурный коэффициент сдвига полос излучения. В области узкой фиолетовой полосы, соответствующей 3.2–3.3 эВ, авторы [27] наблюдали минимум α_T , приблизительно равный $-(0.9 \div 1.0) \cdot 10^{-4}$ эВ/град, что хорошо согласуется с нашим значением $-0.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/град для перехода $E(X_{1c}-X_{3c})$ с энергией ~ 3.28 эВ.

В 2Н-SiC энергии переходов между подуровнями зоны проводимости увеличиваются с ростом температуры. Так, усредненный по переходам $M_{4c}-M_{1c}$, $\Gamma_{4c}-\Gamma_{1c}$, $K_{1c}-K_{2c}$ температурный коэффициент в 3–6 раз меньше α_T для межзонных переходов и равен $0.36 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 0-200$ К и $0.56 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 200-400$ К. В 4Н- и 6Н-SiC энергии переходов между подзонами зоны проводимости в точках Γ , M , K и L с ростом температуры изменяются на порядок медленнее, чем энергии межзонных переходов. При этом в точке Γ $\alpha_T > 0$, а в точках M , K и L $\alpha_T < 0$.

Мы рассчитали также температурные зависимости прямых переходов типа $\Sigma_1-\Sigma_3$ и $\Sigma_2-\Sigma_3$ между спин-орбитально отщепленной и двукратно вырожденной в точке Γ валентными зонами и температурные зависимости не прямых переходов электронов высоких энергий в нижней зоне проводимости в направлениях $X-L$, $X-\Gamma$ и $X-K$ в кубическом карбиде кремния (см. рис. 1). Такими переходами чаще всего объясняют основную широкополосную компоненту пробойной электролюминесценции обратно смещенных $p-n$ -структур на основе SiC.

Для переходов $\Sigma_1-\Sigma_3$ и $\Sigma_2-\Sigma_3$ усредненный по результатам расчетов в 5 точках k положительный темпе-

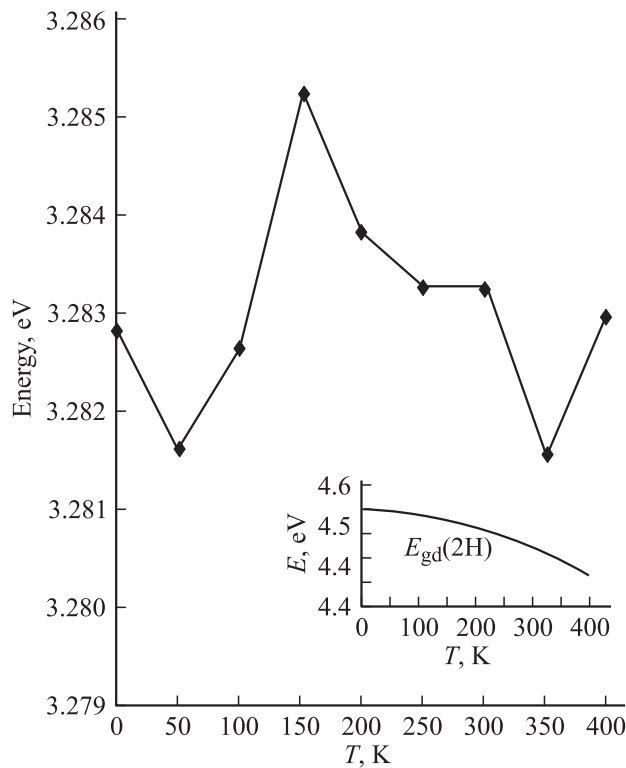


Рис. 6. Температурная зависимость энергии перехода $X_{1c}-X_{3c}$ в 3C-SiC. На вставке — температурная зависимость прямой ширины запрещенной зоны в 2H-SiC.

ратурный коэффициент оказался равным $\alpha_T = 0.36 \cdot 10^{-4}$ и $0.28 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 0-200$ К, а также $\alpha_T = 0.7 \cdot 10^{-4}$ и $3.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $T = 200-400$ К соответственно.

Положительные температурные коэффициенты энергий непрямых переходов в зоне проводимости вдоль направлений $X-L$, $X-\Gamma$, $X-K$ равны соответственно $0.8 \cdot 10^{-4}$, $0.6 \cdot 10^{-4}$ и $0.07 \cdot 10^{-4}$ эВ/град.

6. Заключение

Исследование температурных зависимостей $E(T)$ энергий электронных уровней и основных межзонных расстояний, актуальных как для теории, так и для прикладных задач, в поли типах карбида кремния 3C, 2H, 4H и 6H показало, что температурные коэффициенты энергий переходов между зоной проводимости и валентной зоной всегда отрицательны и межзонные расстояния плавно уменьшаются с ростом температуры.¹

В то же время температурные зависимости энергий переходов между подзонами валентной зоны и зоны проводимости, предположительно играющих важную роль

¹ Решение системы уравнений методом эмпирического псевдопотенциала для всех поли типов при разных температурах дает две группы уровней, разделенных запрещенной зоной. При этом уровни валентных зон повышаются, а уровни зон проводимости понижаются с ростом температуры.

в пробойной электролюминесценции [26,27], имеют существенно другой характер. Так, с ростом температуры энергия таких переходов, как правило, изменяется скачками, которые сопровождаются изменением знака температурного коэффициента, что видно на примере перехода $X_{1c}-X_{3c}$ (см. рис. 6).

Как следует из расчетов, величины температурных коэффициентов энергий внутризонных переходов в 4–10 раз меньше по сравнению с α_T переходов между валентной зоной и зоной проводимости.

Полученные результаты можно применить к объяснению наблюдаемой в [26] чрезвычайно высокой температурной стабильности электролюминесценции, сопровождающей управляемый электрический пробой в $p-n$ -структурах на основе карбида кремния. Такую стабильность можно объяснить, в значительной степени, очень малыми температурными коэффициентами сдвига основных полос излучения — узкой фиолетовой полосы на фоне основной широкополосной компоненты. Поэтому нагрев $p-n$ -структуры питающим током практически не влияет на квантовый выход излучения, что обуславливает высокую температурную стабильность таких приборов, как эталоны излучения, пробойные светодиоды, а также генераторы световых импульсов нано- и субнаносекундной длительности, в основе которых лежит $p-n$ -структура, работающая в режиме электрического пробоя при питании ее током обратного направления.²

Список литературы

- [1] П.А. Иванов, В.Е. Челноков. ФТП, **29**, 1921 (1995).
- [2] F. Engelbrecht, J. Zeman, G. Wellenhofer, C. Peppermuller, R. Helbig, G. Martinez, U. Rossler. Phys. Rev. B, **56**, 7348 (1997).
- [3] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Электронная структура твердых тел в области фундаментального поглощения* (Киев, Наук. думка, 1992) гл. 2, с. 403.
- [4] Ch. Keffer, T.M. Hayes, A. Bienenstock. Phys. Rev. Lett., **21**, 1676 (1968).
- [5] Y.W. Tsang, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **3**, 1254 (1971).
- [6] H.Y. Fan. Phys. Rev., **82**, 900 (1951).
- [7] C.K. Kim, P. Lautenschlager, M. Cardona. Sol. St. Commun., **59**, 797 (1986).
- [8] K. Baumann. Phys. St. Sol. (b), **63**, K71 (1974).
- [9] Y.F. Tsay, B. Gong, S.S. Mitra, J.F. Vetelino. Phys. Rev. B, **6** (6), 2330 (1972).
- [10] Y.F. Tsay, S.S. Mitra, J.F. Vetelino. J. Phys. Chem. Sol., **34**, 2167 (1973).
- [11] D. Auvergne, J. Camassel, H. Mathieu, M. Cardona. Phys. Rev. B, **9**, 5168 (1974).

² Задавшись целью дать по возможности полное объяснение температурной зависимости спектрального состава пробойного излучения, нужно было бы рассчитать зависимость от температуры матричных элементов соответствующих межзонных переходов под действием приложенного электрического поля. Они строятся на „истинных“ псевдоволновых функциях Блоха, являющихся собственными векторами системы уравнений метода эмпирического псевдопотенциала, решаемой для каждой конкретной температуры (см. разд. 3). Предварительные оценки показали, что такая зависимость исчезающе мала.

- [12] P.B. Allen, M. Cardona. Phys. Rev. B, **23**, 1495 (1981).
- [13] P.B. Allen, M. Cardona. Phys. Rev. B, **27**, 4760 (1983).
- [14] P. Lautenschlager, P.B. Allen, M. Cardona. Phys. Rev. B, **31**, 2163 (1985).
- [15] A. Zywietz, K. Karch, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **54**, 1791 (1996).
- [16] H.-G. Junginger, W. Haering. Phys. St. Sol., **37**, 709 (1970).
- [17] J.F. Vetelino, S.P. Gour, S.S. Mitra. Phys. Rev. B, **5**, 2360 (1972).
- [18] P. Kackell, B. Wenzien, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **50**, 10 761 (1994).
- [19] *Physics of group IV elements and III-V compounds of Landolt-Bornstein numerical data and functional relationships in science and technology*, New Series, Group III, vol. 17a, ed. by O. Modelung, M. Schultz and H. Weiss (N.Y., Springer, 1982).
- [20] M. Rohlung, P. Kruger, J. Pollmann. Phys. Rev. B, **48**, 17 791 (1993).
- [21] I.N. Remediakis, E. Kaxiras. Phys. Rev. B, **59**, 5536 (1999).
- [22] C.H. Park, B.-Ho Cheong, K.-Ho Lee, K.J. Chang. Phys. Rev. B, **49**, 4485 (1994).
- [23] Y. Fujino, H. Sato, N. Otsuka. В кн.: *Materials problem solving with transmission electron microscope*, ed. by L.W. Hobbs, K.W. Westmacott, D.B. Williams (Pittsburgh, Materials Research Society, 1986) [MRS Symp. Proc., **62**, 349 (1986)].
- [24] V.I. Gavrilenko, A.V. Postnikov, N.I. Klyui, V.G. Litovchenko. Phys. St. Sol. B, **162**, 477 (1990).
- [25] W.J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., **105**, 1721 (1957).
- [26] А.М. Генкин, В.Н. Родионов. ФТП, **13**, 789 (1979).
- [27] М.В. Белоус, А.М. Генкин, В.К. Генкина. ФТП, **33**, 727 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Temperature dependence of the band structure of 3C, 2H, 4H and 6H polytypes of SiC

S.M. Zubkova, L.N. Rusina, E.V. Smelyansky*

Frantzevich Institute for Problems of Material Science,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03680 Kiev, Ukraine

* National Technical University of Ukraine
„Kiev Polytechnical Institute“,
03056 Kiev, Ukraine