

УДК 621.315.592

## Оценки упругих, диэлектрических и оптических характеристик кубического монокристалла BAs

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2020 г.

В окончательной редакции 22 июня 2020 г.

Принята к публикации 22 июня 2020 г.

Для оценок физических характеристик кубического арсенида бора использованы модель силовых констант Китинга и метод связывающих орбиталей Харрисона. Рассмотрены гармонические и ангармонические характеристики. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и расчетами других авторов показало адекватность применимости использованного подхода.

**Ключевые слова:** упругие постоянные, фоновые частоты, высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости, электрооптический коэффициент, фотоупругие постоянные.

DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50081.9384

### 1. Введение

Несмотря на то что кубический арсенид бора был синтезирован более 60 лет назад [1], систематическое исследование основных физических свойств BAs началось лишь недавно [2]. Этот материал интересен прежде всего своей высокой теплопроводностью, что, в начале, было предсказано теоретически [3,4], а затем подтверждено экспериментально [5] (при комнатной температуре коэффициент теплопроводности  $\kappa = 1300$  Вт/м·К). Поэтому BAs рассматривается в работе [2] как перспективный конкурент дорогостоящим алмазу и нитриду бора, который может революционизировать высокотемпературную твердотельную электронику. Одновременно там же указывается, что многие важные свойства арсенида бора изучены недостаточно. Здесь мы рассмотрим достаточно широкий круг характеристик BAs со структурой цинковой обманки и сравним их как с экспериментальными данными, так и с результатами расчетов других авторов. Отметим, что в большинстве таких расчетов используется теория функционала плотности (DFT). Признавая мощьность такого способа вычислений (например, при расчете упругих характеристик), упомянем резкую зависимость значений ширины запрещенной зоны  $E_g$  (от 0.67 до 5.5 эВ, см. соответствующие ссылки в работе [2]) от того или иного метода расчета, что создает проблемы при оценках диэлектрических и оптических характеристик. В настоящей работе в рамках простых моделей Китинга и Харрисона (ранее вполне удовлетворительно зарекомендовавших себя при описании тетраэдрических кристаллов) мы приведем аналитические оценки упругих и фоновых характеристик арсенида бора, его диэлектрических проницаемостей, электрооптического коэффициента и фотоупругих постоянных.

### 2. Упругие постоянные и фононы

#### 2.1. Модель Китинга

Начнем с оценок упругих постоянных 2-го порядка  $c_{ij}$ , воспользовавшись моделью Китинга [6] (см. также [7]), предложенной для тетраэдрических гомополярных кристаллов и затем обобщенной Мартиным [8] для гетерополярных соединений  $A_N B_{8-N}$ . В модели Китинга три упругих постоянных равны

$$c_{11} = \frac{\alpha + 3\beta}{a}, \quad c_{12} = \frac{\alpha - \beta}{a}, \quad c_{44} = \frac{4\alpha\beta}{(\alpha + \beta)a}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — силовые константы центрального и нецентрального взаимодействий,  $a$  — постоянная решетки, равная для арсенида бора 4.78 Å. Из выражений (1) следует соотношение

$$R \equiv \frac{2c_{44}(c_{11} - c_{12})}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 3c_{12})} = 1. \quad (2)$$

Подставляя в (2) экспериментальные значения  $c_{11} = 285$  ГПа,  $c_{12} = 79.5$  ГПа,  $c_{44} = 149$  ГПа из работы [2], получим  $R \approx 1.01$ . Таким образом, полярностью связей в BAs можно пренебречь и использовать модель Китинга, а не Мартина. Так как  $a = 4.78$  Å [2], то, приравнявая выражения (1) для  $c_{11}$  и  $c_{12}$  к их экспериментальным значениям, получим  $\alpha = 63$  и  $\beta = 25$  Н/м. (Для сравнения: для кристаллов C, Si и Ge, согласно [6], имеем соответственно  $\alpha = 129, 49$  и  $38, \beta = 85, 14, 12$  Н/м). Параметр внутренних смещений Клейнмана  $\xi = (\alpha - \beta)/(\alpha + \beta) = 0.43$ . Подставляя найденные значения  $\alpha$  и  $\beta$  в последнее из выражений (1), получим  $c_{44} = 150$  ГПа, что отлично согласуется с экспериментальным значением. Модуль объемного сжатия  $B = (c_{11} + 2c_{12})/3 = 148$  ГПа, модуль сдвига

$c_s = (c_{11} - c_{12})/2 = 103$  ГПа. Отметим, что в теории упругости об анизотропии кристалла судят по различию модулей сдвига  $c_{44}$  и  $c_s$ , вводя фактор упругой анизотропии  $A = c_{44}/c_s$  [7], который в нашем случае равен 1.46. DFT-расчеты [2] дают следующие значения:  $c_{11} = 204$ ,  $c_{12} = 81$ ,  $c_{44} = 177$ ,  $c_s = 62$  и  $B = 150$  ГПа.

Интересно сравнить упругие постоянные ВAs с значениями  $c_{ij}$  для кубических кристаллов GaN и AlN, полученными путем пересчета экспериментальных данных по упругости соответствующих политипов со структурой вюрцита [9] и равными (в единицах ГПа) соответственно  $c_{11} = 325$  и  $322$ ,  $c_{12} = 142$  и  $156$ ,  $c_{44} = 147$  и  $138$ . Из сравнения следует, что основное различие связано с малостью упругой постоянной  $c_{12}$  для арсенида бора по сравнению с нитридами галлия и алюминия. При этом, однако, модули сдвига  $c_s$ , равные для GaN и AlN соответственно 91.5 и 83 ГПа, отличаются от  $c_s$  для ВAs не столь значительно. Соответствующие силовые константы  $\alpha = 52$  и  $54$  Н/м и  $\beta = 13$  и  $11$  Н/м. Отметим, что исходные данные для расчета упругости нитрида алюминия взяты из эксперимента с поликристаллическими пленками. Подчеркнем также, что в теориях [6,8] относительная роль нецентральных сил определяется отношением  $\beta/\alpha$ , равным 0.40 для ВAs, 0.28 для SiC [9], 0.24 для GaN, 0.21 для AlN [10] и 0.66, 0.29 и 0.32 для C, Si и Ge [6] соответственно.

## 2.2. Метод связывающих орбиталей Харрисона

Метод связывающих орбиталей (МСО) Харрисона представляет собой вариант метода ЛКАО, где матричные элементы связи вычисляются по универсальным и достаточно простым правилам [11–13]. Этим методом, в частности, был рассчитан целый ряд характеристик кубических соединений III–N [14].

В МСО используются следующие параметры:  $V_2 = 3.22(\hbar^2/md^2)$  — ковалентная энергия  $\sigma$ -связи  $sp^3$ -орбиталей атомов А и В ( $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m$  — масса свободного электрона,  $d = a\sqrt{3}/4$  — расстояние между ближайшими соседями в структуре сфалерита, равное для арсенида бора 2.07 Å;  $V_3 = |\varepsilon_h^A - \varepsilon_h^B|/2$  — полярная энергия связи, где  $\varepsilon_h^{A(B)} = (\varepsilon_s^{A(B)} + 3\varepsilon_p^{A(B)})/4$  — энергии  $sp^3$ -орбиталей и  $\varepsilon_s^{A(B)}$  — энергия  $s(p)$ -состояния атома А(В),  $\alpha_c = V_2/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$  и  $\alpha_p = \sqrt{1 - \alpha_c^2}$  — ковалентность и полярность связи. Здесь мы считаем все матричные элементы положительными и используем значения  $\varepsilon_{s(p)}^{A(B)}$  из таблиц атомных термов Хермана–Скиллмана [11,13]: относительно вакуума для атомов бора и мышьяка имеем соответственно  $\varepsilon_s = -12.54$ ,  $\varepsilon_p = -6.64$  и  $\varepsilon_s = -17.33$  и  $\varepsilon_p = -7.91$  эВ. В результате получаем:  $V_2 = 5.73$  эВ,  $\varepsilon_h(B) = -8.12$  эВ,  $\varepsilon_h(As) = -10.27$  эВ,  $V_3 = 1.07$  эВ,  $\alpha_c = 0.98$  и  $\alpha_p = 0.18$ . Отметим, что именно столь высокая ковалентность связи позволила нам использовать в предыдущем разделе теорию Китинга, а не Мартина.

Перейдем теперь к оценкам упругих характеристик. Как показано в работе [15],

$$B = \frac{2\sqrt{3}}{3} w, \quad c_s = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2} w, \quad c_{44} = \frac{3\sqrt{3}\lambda}{3 + 2\lambda} w, \quad (3)$$

где  $w = \alpha_c^3 V_2/d^3$ ,  $\lambda = 0.85$  [11–13]. Из (3) получаем фактор анизотропии  $A = 6/(3 + 2\lambda) = 1.28$ , что несколько ниже значения, полученного в модели Китинга. В настоящем разделе мы положим для простоты  $\alpha_c = 1$  и  $\alpha_p = 0$ . Так как  $w = 0.65$  эВ/Å<sup>3</sup>, имеем  $B = 119$ ,  $c_s = 89$ ,  $c_{44} = 97$  ГПа, что заметно меньше полученных в работе [2] экспериментальных значений. Как показано в статье [13], такое занижение значений упругих модулей связано с представлением энергии отталкивания в виде  $E_{\text{rep}} = 2V_2$ , где  $S$  — интеграл перекрытия. При использовании более сложных выражений для  $E_{\text{rep}}$  [16,17] можно добиться существенного увеличения упругих констант. Для параметра Клейнмана получим  $\xi = (k_0 - 4k_1)/(k_0 + 8k_1)$ , где  $k_0 = 8V_2/d^2$  и  $k_1 = 2\lambda V_2/3d^2$  — силовые константы центрального и нецентрального взаимодействий (при  $\alpha_c = 1$ ) [15]. Тогда  $\xi = (1 - \lambda/3)/(1 + 2\lambda/3) = 0.47$ , что почти совпадает с результатом, полученным в модели Китинга.

Для характерных фоновых частот имеем  $\omega_{\text{TO}}^2(0) \approx 64(1 + 2\lambda/3)V_2/3Md^2$ ,  $\omega_{\text{TA}}^2(2\pi/a) \approx 8\lambda V_2/Md^2$  и  $\omega_{\text{LA}}^2(2\pi/a) \approx 64V_2(1 + \lambda/3)/3Md^2$ , где удвоенная приведенная масса атомов А и В есть  $M = 2M_A M_B/(M_A + M_B)$  [15] (относительно частоты  $\omega_{\text{LO}}(0)$  см. разд. 3). Расчеты дают  $\omega_{\text{TO}}(0) = 813$  см<sup>-1</sup> (0.10 эВ),  $\hbar\omega_{\text{TA}}(2\pi/a) = 359$  см<sup>-1</sup> (0.04 эВ) и  $\omega_{\text{LA}}(2\pi/a) = 720$  см<sup>-1</sup> (0.09 эВ). Полагая дебаевскую частоту  $\omega_D = \sqrt[3]{\omega_{\text{LA}}\omega_{\text{TA}}^2}$ , для температуры Дебая  $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана, имеем  $T_D = 650$  К, что отлично согласуется со значением 700 К, приведенным в работе [3]. С другой стороны, согласно данным работы [18] имеем  $k_B T_D = 8\hbar\sqrt{V_2/3Md^2}$ , откуда  $T_D = 915$  К. Полученные результаты того же порядка, что и для III-нитридов [18].

До сих пор мы рассматривали гармонические характеристики. Перейдем теперь к оценкам роли ангармонизма [19]. Как показано в работе [19], производная модуля всестороннего сжатия по давлению  $\partial V/\partial P = 2\bar{\nu}$ , где  $\bar{\nu} = 3/2$  — параметр Грюнайзена при  $\alpha_c = 1$ . Отметим, что в статье [2] для комнатной температуры приводится значение  $\bar{\nu} = 0.86$ . В квазигармоническом приближении при эйнштейновской аппроксимации колебательного спектра для высоких температур имеем  $\partial V/\partial T = -(87\sqrt{3}/32)(k_B/d^3)$  (см. работу [19] при  $\alpha_c = 1$ ), откуда получаем  $\partial V/\partial T = -7.32 \cdot 10^{-3}$  ГПа/К. И наконец, коэффициент линейного расширения  $\alpha_l = 9\bar{\nu}k_B/32\sqrt{2}V_2 = 4.49 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> ([19],  $\alpha_c = 1$ ). Полученное нами значение  $\alpha_l$  вполне удовлетворительно согласуется с результатами работы [2]:  $\alpha_l = 3.85 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> при комнатной температуре и  $\alpha_l = 6.06 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> при  $T = 723$  К.

### 3. Диэлектрические и оптические характеристики

Определим линейную  $\chi^{(1)}$  и квадратичную  $\chi^{(2)}$  диэлектрические восприимчивости исходя из разложения поляризации кристалла **P** по напряженности электрического поля **E**:  $P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} + \dots$  [20,21]. Тогда в рамках МСО можно показать, что вклады электронной подсистемы в эти характеристики равны

$$\chi_{11}^{el} = \frac{n_e(e\gamma d)^2 \alpha_c^3}{12V_2}, \quad \chi_{14}^{el} = \frac{\sqrt{3}n_e(e\gamma d)^3 \alpha_c^4 \alpha_p}{48V_2^2}, \quad (4)$$

тогда как ионные (решеточные) вклады имеют вид

$$\chi_{11}^{ion} = \frac{n_e(e\gamma d)^2 \alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2)}{24\alpha_c V_2},$$

$$\chi_{14}^{ion} = -\frac{\sqrt{3}n_e(e\gamma d)^3 \alpha_c^2 (-2\alpha_p^2)}{48V_2^2}, \quad (5)$$

где  $n_e = 32/a^3$  — плотность электронов, равная для арсенида бора  $0.29 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $e$  — величина заряда электрона,  $\gamma$  — подгоночный параметр [11–13,22,23], который в дальнейшем принимаем равным 1 (работа [22] содержит ряд опечаток, верные формулы приведены здесь и в статье [13]). В этом разделе полярность связи будем учитывать во 2-м порядке по  $\alpha_p^2$ . Тогда получаем  $\chi_{11}^{el} = 0.25$ , что близко к значению  $\chi_{11}^{el} = 0.20$  для ВN [9]. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty = n^2 = 1 + 4\pi\chi_{11}^{el} = 4.14$ , а показатель преломления  $n = 2.04$ , тогда как по данным [2] величина  $n \sim 3$ . Зависимость  $\chi_{11}^{el}$  от давления удобно характеризовать коэффициентом  $\eta = \partial \ln \chi_{11}^{el} / \partial \ln d = 2(1 - 3\alpha_p^2) = 1.81$ .

Значения полных (суммарных) восприимчивостей в принятом нами приближении равны  $\chi_{11} = \chi_{11}^{el} + \chi_{11}^{ion} = \chi_{11}^{el}(1 + 3\alpha_p^2/2) = 0.26$  и  $\chi_{14} = 0$ . Отсюда следует, что статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_0 = 1 + 4\pi\chi_{11} = 4.29$ , а суммарная квадратичная восприимчивость  $\chi_{14} \propto \alpha_p^3 = 0$ . Равен нулю и электрооптический коэффициент  $r_{41} = -4\pi\chi_{14}/n^4 = 0$ . В соответствии с соотношением Лидейна–Сакса–Теллера  $\omega_{TO}(0)/\omega_{LO}(0) = \epsilon_\infty/\epsilon_0$  получаем  $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 0.99$ .

Согласно данным работы [23], фотоупругие постоянные  $p_{ij}$  выражаются следующими формулами:

$$p_{11} = -\frac{2\Theta}{2} \left( 1 + \frac{\lambda}{1 + \lambda/8} \right), \quad p_{12} = -\frac{2\Theta}{2} \left( 1 - \frac{\lambda}{2 + \lambda/4} \right),$$

$$p_{44} = -2\Theta \frac{33\lambda}{(8 + \lambda)(8 + 3\lambda)}, \quad (6)$$

где  $\Theta = \eta(\epsilon_\infty - 1)/\epsilon_\infty^2$ . Тогда  $\Theta = 0.33$ ,  $p_{11} = -0.39$ ,  $p_{12} = -0.14$ ,  $p_{44} = -0.20$ . Отметим, что при выводе выражений (6) использовалась модель Китинга–Харрисона [24], в которой устанавливается связь между силовыми константами  $\alpha$  и  $\beta$  и параметрами МСО:

$$\alpha = 8\alpha_c^3 V_2 / 3d^2, \quad \beta = \lambda \alpha_c^3 V_2 / d^2. \quad (7)$$

Для ВAs при  $\alpha_c = 1$  получаем  $\alpha = 57 \text{ Н/м}$ ,  $\beta = 18 \text{ Н/м}$  и  $\beta/\alpha = 3\lambda/8 = 0.32$ , что близко к найденным в разд. 2.1

(из экспериментальных значений  $c_{11}$  и  $c_{12}$ ) параметрам модели Китинга. Таким образом, если для какого-либо тетраэдрического кристалла известна лишь величина постоянной решетки, то, вычислив по формулам (7) значения силовых констант и воспользовавшись моделью Китинга, можно с хорошей точностью определить значения  $c_{ij}$ . Более того, такой подход позволяет получить аналитические выражения для зависимости от давления упругих постоянных 2-го порядка  $\tilde{c}_{ij}(P)$ :  $\partial \tilde{c}_{11} / \partial P = -1 - (c_{11} + c_{111} + 2c_{112})/3B$ ,  $\partial \tilde{c}_{12} / \partial P = 1 - (c_{12} + c_{123} + 2c_{112})/3B$  и  $\partial \tilde{c}_{44} / \partial P = -1 - (c_{44} + c_{144} + 2c_{166})/3B$  [25], где  $c_{ij}$  отвечают нулевому давлению. Воспользовавшись приведенными формулами, можно оценить некоторые комбинации значений упругих постоянных 3-го порядка  $c_{ijk}$ .

### 4. Заключение

В настоящей работе мы привели аналитические оценки целого ряда характеристик кубического монокристалла арсенида бора, используя модель силовых констант Китинга и МСО Харрисона. При этом, насколько известно автору, оценки для диэлектрических, оптических и фотоупругих характеристик кубического арсенида бора получены впервые.

Установлено, что модель Китинга очень хорошо описывает упругие характеристики ВAs, что, впрочем, не удивительно, так как тот же результат имеет место и для карбида кремния (см. работу [25] в сопоставлениями с экспериментальными данными и DFT-расчетами [26]). Отметим также, что модель Китинга применима не только к тетраэдрическим полупроводникам: см., например, работу [27], где эта модель использована для описания упругих свойств полуметаллов V группы и их сплавов. Более того, модель Китинга применялась и к графену [28].

В отличие от модели Китинга, МСО не содержит подгоночных параметров, а использует лишь экспериментальное значение расстояния между ближайшими соседями  $d$  и расчетные значения энергий  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_p$ . В настоящей работе показано, что упругие постоянные и характерные фоновые частоты практически нацело определяются ковалентностью связи В–As, тогда как диэлектрические и оптические характеристики диктуются полярностью связи. При этом использовался упрощенный вариант МСО, где не учитывалась металличность связи [11–13]. Подчеркнем, что аналитические выражения для оценок физических характеристик кристаллов позволяют легко проследить зависимости значений этих характеристик от  $d$ ,  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_p$ . Отметим также, что в [28] МСО применялся к описанию свойств двумерных графеноподобных соединений типа  $A_N B_{8-N}$ .

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.A. Perri, S. LaPlaca, B. Post. *Acta Crystallogr.*, **11**, 310 (1958).
- [2] J.S. Kang, M. Li, H. Wu, H. Nguyen, Y. Hu. *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 122103 (2019).
- [3] L. Lindsay, D.A. Broido, T.L. Reinecke. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 025901 (2013).
- [4] T. Feng, L. Lindsay, X. Ruan. *Phys. Rev. B*, **96**, 161201 (2017).
- [5] J.S. Kang, M. Li, H. Wu, H. Nguyen, Y. Hu. *Science*, **361**, 575 (2018).
- [6] P.N. Keating. *Phys. Rev.*, **145**, 637 (1966).
- [7] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов* (М., Наука, 1985).
- [8] R.M. Martin. *Phys. Rev. B*, **1**, 4005 (1970).
- [9] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **46**, 1169 (2004).
- [10] С.Ю. Давыдов, А.И. Соломонов. *Письма ЖТФ*, **25** (15), 23 (1999).
- [11] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1.
- [12] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **27**, 3592 (1983).
- [13] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников*. Учеб. пособие (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2007).  
[twirpx.com/file/1014608/](http://twirpx.com/file/1014608/)
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТП*, **36**, 45 (2002).
- [15] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТП*, **30**, 834 (1996).
- [16] W.A. Harrison, E. Kraut. *Phys. Rev. B*, **37**, 8244 (1988).
- [17] F. Bechstedt, W. Harrison. *Phys. Rev. B*, **39**, 5041 (1989).
- [18] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (N.Y., Wiley, 2001).
- [19] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТП*, **30**, 969 (1996).
- [20] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов* (М., Мир, 1967).
- [21] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики* (М., Наука, 1975).
- [22] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТТ*, **37**, 3044 (1995).
- [23] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТП*, **31**, 823 (1997).
- [24] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. *ФТП*, **30**, 1300 (1996).
- [25] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **46**, 1169 (2004).
- [26] M. Prikhodko, M.S. Miao, W.R.I. Lambrecht. *Phys. Rev. B*, **55**, 125201 (2002).
- [27] В.М. Грабов, С.Ю. Давыдов, Ю.П. Миронов, А.М. Джумиго. *ФТТ*, **27**, 2017 (1985).
- [28] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ*, **57**, 819 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов

## Estimates of the elastic, dielectric and optical characteristics for cubic BAs monocrystal

S.Yu. Davydov

Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** To estimate physical characteristics for cubic BAs crystal Keating's force constant model and Harrison's binding orbital method are used. Both harmonic and anharmonic characteristics are considered. Comparison of the obtained results with the experimental data and other author's calculations shows that the adopted approach is adequate.