

## О зависимости диэлектрических и оптических свойств широкозонных полупроводников от давления

© С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов

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

(Получена 22 ноября 1996 г. Принята к печати 4 марта 1998 г.)

В рамках модели связывающих орбиталей Харрисона получены выражения для зависимостей от давления статической  $\epsilon_0$  и высокочастотной  $\epsilon_\infty$  диэлектрических проницаемостей, а также продольной  $\omega_{LO}(0)$  и поперечной  $\omega_{TO}(0)$  оптических частот.

Диэлектрические и оптические свойства карбита кремния и нитридов бора, алюминия и галлия, представляющие большой интерес для микроэлектроники [1], рассматривались нами для кубической модификации в работах [2,3] в рамках модели связывающих орбиталей Харрисона [4]. Исследование их изменения под давлением важно как с прикладной, так и с теоретической точек зрения. В настоящей работе мы исследуем зависимости от давления  $P$  статической ( $\epsilon_0$ ) и высокочастотной ( $\epsilon_\infty$ ) диэлектрических проницаемостей и оптических частот  $\omega_{TO}(0)$  и  $\omega_{LO}(0)$ .

Начнем с изучения зависимости  $\partial\epsilon_\infty/\partial P$ . Выражение для  $\epsilon_\infty$  приведено в [2]. С учетом определения объемного модуля сжатия  $B$  [5] можно показать, что

$$\frac{\partial\epsilon_\infty}{\partial P} = -\eta \frac{\epsilon_\infty - 1}{3B}, \quad (1)$$

где  $\eta = 2(1 - 3\alpha_p^2)$ . Здесь  $\alpha_p$  — полярность соединения [2–4]. Выражения для  $B$  приведены в [3,4,6].

Для статической ( $\epsilon_0$ ) и высокочастотной ( $\epsilon_\infty$ ) проницаемостей в рамках модели Харрисона выполняется соотношение [2]

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_\infty - 1} = 1 + \vartheta, \quad (2)$$

где  $\vartheta = \alpha_p^2(1 + 2\alpha_c^2)/2\alpha_c^4$ ,  $\alpha_c$  — ковалентность соединения,  $\alpha_c^2 + \alpha_p^2 = 1$ . Из (2) следует, что

$$\frac{\partial\epsilon_0}{\partial P} = (\epsilon_\infty - 1) \frac{\partial\vartheta}{\partial P} + (1 + \vartheta) \frac{\partial\epsilon_\infty}{\partial P} \quad (3)$$

и

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial P} = -\frac{2}{3B} \frac{\alpha_p^2}{\alpha_c^2} \left( 3 + 2 \frac{\alpha_p^2}{\alpha_c^2} \right). \quad (4)$$

Результаты расчета  $\partial\epsilon_\infty/\partial P$  и  $\partial\epsilon_0/\partial P$  представлены в таблице. Матричные элементы вычислены по скорректированной схеме Харрисона с использованием таблиц атомных термов Фишер [7,8].

Нам, к сожалению, неизвестны экспериментальные данные по зависимостям диэлектрических характеристик от давления. Отметим, однако, что расчет из первых принципов величины  $\partial\epsilon_\infty/\partial P$  для 3С-SiC, выполненный в работе [9] в рамках формализма функционала плотности, дает (в области малых давлений) практически тот

же результат, что и наш расчет. Из таблицы следует, что величина  $\partial\epsilon_\infty/\partial P$  меняет знак при переходе к более ионным соединениям. Это связано с изменением знака параметра  $\eta$ . Последний становится из положительного отрицательным при  $\alpha_p > 1/\sqrt{3} \simeq 0.58$ . Так как шкала ионности  $f_i$  по Филлипсу [10] связана с параметрами Харрисона соотношением [3]

$$f_i = 1 - \alpha_c^3, \quad (5)$$

для граничной ионности  $f_i^*$ , отделяющей  $\partial\epsilon_\infty/\partial P < 0$  от  $\partial\epsilon_\infty/\partial P > 0$ , найдем  $f_i^* = 1 - (2/3)^{3/2} \simeq 0.46$ , что как раз и отвечает таким соединениям, как AlN и AlSb.

Теперь определим зависимость от давления фоновых частот. Будем считать, что соотношение Лидейна–Сакса–Теллера [11]

$$\frac{\omega_{TO}^2(0)}{\omega_{LO}^2(0)} = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \quad (6)$$

выполняется при приложении к кристаллу внешнего давления (во всяком случае, малого). Используя для  $\omega_{TO}^2(0)$  выражение, приведенное в [3] (формула (7)), получим

$$\frac{\partial\omega_{TO}}{\partial P} = \frac{\omega_{TO}}{3B} (2 + 3\alpha_p^2), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\omega_{LO}}{\partial P} &= \frac{\omega_{TO}}{2\sqrt{\epsilon_0\epsilon_\infty}} \left( \frac{\partial\epsilon_0}{\partial P} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \frac{\partial\epsilon_\infty}{\partial P} \right) \\ &+ \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \frac{\partial\omega_{TO}}{\partial P}. \end{aligned} \quad (8)$$

Если последовательно провести расчет по этим формулам, то для 3С-SiC получим (в единицах  $10^{14}$  рад  $\cdot$  с $^{-1}$   $\cdot$  Мбар $^{-1}$ ):  $\partial\omega_{TO}/\partial P = 0.77$ ,  $\partial\omega_{LO}/\partial P = 0.74$ . Для зависимости расщепления продольных и поперечных оптических частот  $\Delta = \omega_{LO} - \omega_{TO}$  от давления, мы получаем очень малую отрицательную величину, что противоречит эксперименту [12].<sup>1</sup> Анализ показывает, что это различие связано главным образом с занижением теоретического

<sup>1</sup> К данным работы [12] надо, однако, относиться с осторожностью, так как при анализе экспериментальных данных использовались не истинное значение модуля сжатия  $B = 2.46$  Мбар [3,6], а усредненное по данным для кремния и алмаза, равное 3.22 Мбар; этим вносится ошибка в определение как самих частот, так и их производных по давлению.

Диэлектрические характеристики широкозонных полупроводников: исходные параметры, результаты расчетов и экспериментальные данные

	$d, \text{Å}$	$\alpha_p$	$\alpha_c$	$\varepsilon_0$		$\varepsilon_\infty$		$\partial\varepsilon_0/\partial P,$ Мбар $^{-1}$	$\partial\varepsilon_\infty/\partial P,$ Мбар $^{-1}$	$\partial e_T/\partial P,$ Мбар $^{-1}$
				теория	эксперимент	теория	эксперимент			
SiC	1.88	0.26	0.97	6.36	9.7	5.83	6.5	-2.02	-1.45	-0.27
BN	1.57	0.34	0.94	5.83	—	5.02	4.5	-0.87	-0.48	-0.29
AlN	1.89	0.59	0.81	10.12	—	5.72	4.8	-6.51	0.14	-1.00
GaN	1.94	0.60	0.80	11.05	12.2	5.03	5.8	-6.9	0.26	-1.15

отношения  $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty$  по сравнению с экспериментом (см. таблицу). Поэтому поступим по-другому. Воспользуемся экспериментальными значениями  $B = 2.46$  Мбар [3,6];  $\omega_{\text{TO}} = 1.43 \cdot 10^{14}$  рад $\cdot$ с $^{-1}$ ,  $\omega_{\text{LO}} = 1.56 \cdot 10^{14}$  рад $\cdot$ с $^{-1}$  [13] и диэлектрическими проницаемостями из таблицы. Параметры  $\eta$  и  $\vartheta$  по-прежнему рассчитываем по Харрисону. Теперь получаем  $\partial\omega_{\text{TO}}/\partial P = 0.43 \cdot 10^{14}$  рад $\cdot$ с $^{-1}$ ·Мбар $^{-1}$ ,  $\partial\omega_{\text{LO}}/\partial P = 0.56 \cdot 10^{14}$  рад $\cdot$ с $^{-1}$ ·Мбар $^{-1}$ , что дает для  $\partial\Delta/\partial P$  величину  $0.13 \cdot 10^{14}$  рад $\cdot$ с $^{-1}$ ·Мбар $^{-1}$ . Расчет в работе [9] приводит практически к такому же результату. Аналогичные оценки  $\partial\varepsilon_0/\partial P$  и  $\partial\varepsilon_\infty/\partial P$  соответственно дают  $-1.65$  и  $-1.19$  Мбар $^{-1}$ , что неплохо согласуется с результатами, приведенными в таблице.

Экспериментальные значения упругих модулей и частот для широкозонных нитридов нам, к сожалению, неизвестны. Однако величины  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  известны для нитрида галлия. Воспользовавшись значением модуля объемного сжатия  $B = 0.93$  Мбар, полученным в рамках модели Китинга–Харрисона [14], найдем для  $\partial\varepsilon_0/\partial P$  и  $\partial\varepsilon_\infty/\partial P$  соответственно  $-8.27$  и  $+0.28$  Мбар $^{-1}$ , что удовлетворительно согласуется с результатами теоретического расчета. Для частот получаем (в единицах  $10^{14}$  рад $\cdot$ с $^{-1}$ ·Мбар $^{-1}$ ):  $\partial\omega_{\text{TO}}/\partial P = 1.23$  и  $\partial\omega_{\text{LO}}/\partial P = 1.25$ . Для расщепления (в энергетических единицах) имеем  $\partial\Delta/\partial P \simeq 14$  см $^{-1}$ ·Мбар $^{-1}$ , что приблизительно в 5 раз меньше, чем для 3С-SiC. Это представляется естественным, так как у ряда соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  величина LO–TO-расщепления вообще уменьшается с ростом  $P$  [12].

При выводе выражений для зависимости  $\Delta = \omega_{\text{LO}} - \omega_{\text{TO}}$  от давления мы использовали соотношение (6). Авторы же работы [9] опирались на соотношение

$$\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2 = \frac{4\pi e_T^2 e^2}{M\Omega_0 \varepsilon_\infty}, \quad (9)$$

определяющее борновский поперечный заряд  $e_T$  [4] (в обозначениях работы [9] —  $Z^B$ );  $M$  — удвоенная приведенная масса,  $\Omega_0$  — объем, приходящийся на один атом. Для 3С-SiC величина  $e_T$ , определяемая по Харрисону [4], имеет вид

$$e_T = 4\alpha_p + \frac{8}{3}\alpha_p\alpha_c^2. \quad (10)$$

Легко показать, что

$$\frac{\partial e_T}{\partial P} = -\frac{8}{3B}\alpha_p\alpha_c^2 \left(1 + \frac{2}{3}\alpha_c^2 - \frac{4}{3}\alpha_p^2\right). \quad (11)$$

Результаты расчетов представлены в таблице. Производная  $\partial e_T/\partial P$  — величина отрицательная. По данным расчета [9] для SiC величина  $\partial Z^B/\partial P$  близка к нашей ( $\sim 0.5$  Мбар $^{-1}$ ), но имеет противоположный знак. Не зная деталей работы [9], понять причину такого различия затруднительно.

Из отрицательности производной  $\partial e_T/\partial P$  в [12] сделан вывод о неприменимости к карбиду кремния теории Харрисона. Авторы этой работы, однако, при анализе выражения (9), из которого и определяли ”экспериментальную” зависимость  $e_T$  от  $P$ , полагали, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость 3С-SiC точно так же зависит от давления, как для кремния и алмаза. Однако, как показывает наша работа и расчет [15], это не является справедливым. Таким образом, жестко связывать увеличение LO–TO-расщепления с ростом заряда  $e_T$  нельзя. Возможна ситуация, когда  $e_T$  убывает с ростом  $P$ , но  $\varepsilon_\infty$  убывает быстрее. По нашим данным, именно это и происходит.

Отметим в заключение, что зависимость филлипсовской ионности  $f_i$  (5) от давления имеет вид

$$\frac{\partial f_i}{\partial P} = -\frac{2}{B}\alpha_c^3\alpha_p^2. \quad (12)$$

С ростом давления постоянная решетки уменьшается, распределение заряда на связи становится более симметричным и ионность соединения убывает. Ожидать противоположного для соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ , как делают авторы [12], нет достаточных оснований.

Работа выполнена при частичной поддержке Аризонского университета.

## Список литературы

- [1] *Silicon Carbide and Related Materials. Proc. of the Fifth Conference*, ed. by M.G. Spencer et al. [Inst. Phys. Conf. Ser., **137** (Bristol and Philadelphia, 1993)].
- [2] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ, **37**, 3044 (1995).
- [3] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТП, **30**, 834 (1996).
- [4] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1.
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости* (М., Наука, 1987).
- [6] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТП, **30**, 968 (1996).
- [7] W.A. Harrison. Phys. Rev. B, **24**, N 10, 5835 (1981).

- [8] W.A. Harrison. Phys. Rev. B, **27**, N 6, 3592 (1983).
- [9] K. Karch, A. Zywietz, F. Bechstedt, P. Pavone, D. Strauch. In: *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials–1995 (ICSCRM-95)*. Technical Digest (Kyoto, Japan, 1995) p. 87.
- [10] J.C. Phillips. Rev. Mod. Phys., **42**, N 3, 317 (1970).
- [11] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [12] D. Olego, M. Cardona, P. Vogl. Phys. Rev. B, **25**, 3978 (1982).
- [13] W.J. Choyke, J.L. Jarnell, G. Dolling, R.A. Cowley. Phys. Rev., **158**, N 3, 805 (1967).
- [14] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТП, **30**, вып. 7, 1300 (1996).
- [15] H. Okumura, K. Ohta, K. Ando, W.W. Rühle, T. Nagamoto, S. Yoshida. In: *International Conference on Silicon and Related Materials–1995 (ICSCRM-95)*. Technical Digest (Kyoto, Japan, 1995) p. 419.

Редактор Л.В. Шаронова

### **On the pressure dependence of dielectric and optical 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