

К расчету линейной и квадратичной диэлектрических восприимчивостей гексагонального карбида кремния

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei.Davydov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 января 2006 г.)

В рамках метода связывающих орбиталей Харрисона вычислены электронные и решеточные вклады в линейную и квадратичную восприимчивость гексагонального политипа карбида кремния $2H$ -SiC. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с расчетами других авторов и по порядку величины близки к соответствующим значениям для политипа $6H$ -SiC.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-02-16632.

PACS: 77.22.Ch, 77.84.Bw

Среди множества политипов карбида кремния диэлектрические и оптические характеристики достаточно хорошо исследованы лишь для структур $3C$ -SiC и $6H$ -SiC [1]. Что же касается чисто гексагонального политипа $2H$ -SiC, то несмотря на относительно простую структуру какая-либо экспериментальная информация относительно его диэлектрических и оптических свойств, насколько известно автору, отсутствует. В настоящей работе сосредоточимся именно на этом политипе.

Рассмотрим тетраэдр, в вершинах которого находятся ближайшие соседи центрального атома. Изменения длин продольных (расположенных вдоль оси c) L - и поперечных T -связей при переходе от $3C$ - к $2H$ -SiC приведены в работе [2]: длина L -связи увеличивается на 0.60%, а длины T -связей уменьшаются на 0.51%. При этом изменением углов между связями можно пренебречь.

Постоянная решетки кубического политипа карбида кремния $a_0 = 4.36 \text{ \AA}$ [1], а длина связи $d_0 = a_0\sqrt{3}/4$, т. е. 1.89 \AA (здесь и далее нижний индекс „0“ относится к кубическому политипу $3C$ -SiC). Тогда для $2H$ политипа длина L -связи равна $d_L = 1.90 \text{ \AA}$, а длины T -связей — $d_T = 1.88 \text{ \AA}$. Для дальнейших расчетов воспользуемся результатами работ [3–5], где методом связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [6,7] рассчитаны диэлектрические и оптические характеристики кубического политипа карбида кремния.

Рассмотрим два направления электрического поля \mathbf{F} : $\mathbf{F} = (F/\sqrt{3}) [111]$ и $\mathbf{F} = (F/\sqrt{2}) [1\bar{1}0]$. В первом случае поле направлено вдоль оси c , во втором — перпендикулярно c . Будем описывать реакцию электронной подсистемы гексагонального кристалла на такие поля линейными диэлектрическими восприимчивостями $\chi^{\text{el}}(\parallel)$ и $\chi^{\text{el}}(\perp)$ соответственно. Тогда, повторяя все выкладки работ [3,4] с учетом различия L - и T -связей, получим

$$\chi^{\text{el}}(\parallel) = \frac{N_h e^2 \gamma_h^2}{48} \left[3 \frac{\alpha_{cL}^3 d_L^2}{V_{2L}} + \frac{\alpha_{cT}^3 d_T^2}{V_{2T}} \right],$$

$$\chi^{\text{el}}(\perp) = \frac{N_h e^2 \gamma_h^2 \alpha_{cT}^3 d_T^2}{12V_{2T}}. \quad (1)$$

Здесь $V_{2L(T)}$ — ковалентная энергия $L(T)$ -связи,¹ $\alpha_{cL(T)}$ — ковалентность $L(T)$ -связи, N_h — плотность электронов в гексагональном кристалле, e — величина заряда электрона, γ_h — безразмерный масштабный множитель для гексагонального кристалла (см. подробнее в [6]). Отметим, что при выборе выражения (1) эффекты металличности, рассмотренные в [3], не учитывались.

Выражение для χ_{10}^{el} кубического кристалла можно получить из (1), положив $d_L = d_T = d_0$, $\alpha_{cL} = \alpha_{cT} = \alpha_{c0}$, $\gamma_h = \gamma_0$ и $N_h = N_0$. Расчет дает $\chi_0^{\text{el}} = \gamma_0^2 \cdot 0.214$. Воспользовавшись для $3C$ -SiC экспериментальным значением высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty = 6.52$ [1] и учитывая, что $\chi_0^{\text{el}} = (\epsilon_\infty - 1)/4\pi$, получим путем подгонки значение $\gamma_0^2 = 2.049$ ($\gamma_0 = 1.431$). Если далее положить $\gamma_h = \gamma_0$ и $N_h = N_0 = 3\sqrt{3}/2d_0^3$,² то получим $\chi^{\text{el}}(\parallel) = 0.442$ и $\chi^{\text{el}}(\perp) = 0.431$, что дает $\epsilon_\infty^{\parallel} = 6.55$ и $\epsilon_\infty^{\perp} = 6.41$. Таким значениям диэлектрических проницаемостей соответствуют показатели преломления $n_{\parallel} = 2.56$ и $n_{\perp} = 2.53$. К сожалению, мы не располагаем экспериментальными значениями соответствующих характеристик для политипа $2H$. Поэтому сопоставим наши результаты с расчетными данными работы [9], где для $2H$ -SiC получены значения $\epsilon_\infty^{\parallel}$ и ϵ_∞^{\perp} , равные соответственно 7.28 и 6.88. Эти значения существенно превышают наши. Необходимо, однако, учесть, что для кубического политипа карбида кремния в [9] получено $\epsilon_\infty = 7.02$, что значительно выше соответствующего экспериментального значения $\epsilon_\infty = 6.52$ [1]. Приведем

¹ Здесь и далее мы полагаем матричные элементы $V_{2L(T)}$ положительными.

² Приблизительное равенство концентраций электронов соответствует практически одинаковым удельным объемам кубического и гексагонального кристаллов. Это можно доказать, опираясь на данные эксперимента [8], где приведены рентгеновские плотности политипов SiC. Так, отношение плотностей $4H$ (для $2H$ -SiC данных нет, $4H$ -SiC выбран для сравнения на том основании, что его степень гексагональности $D = 0.5$ наиболее близка к степени гексагональности $2H$ политипа, равной 1) и $3C$ политипов равно 1.0003. Более того, отличие этого соотношения от 1 связано, по-видимому, с различием отношения Si/C, а не удельных объемов.

для сравнения также данные по политу типу 6H-SiC [1]: $\epsilon_{\infty}^{\parallel} = 6.70$, $\epsilon_{\infty}^{\perp} = 6.52$, $n_{\parallel} = 2.69$, $n_{\perp} = 2.65$.

Теперь рассмотрим реакцию решетки ионов на приложенное электрическое поле, воспользовавшись результатами работы [4]. Повторяя все выкладки, проведенные в [4], можно показать, что ионные вклады $\chi^{\text{ion}}(\parallel)$ и $\chi^{\text{ion}}(\perp)$ в линейную диэлектрическую восприимчивость имеют вид

$$\chi^{\text{ion}}(\parallel) = \frac{N_h e^2 \gamma_h^2}{96} \left[3 \frac{\alpha_{pL}^2 (1 + 2\alpha_{cL}^2) d_L^2}{\alpha_{cL} V_{2L}} + \frac{\alpha_{pT}^2 (1 + 2\alpha_{cT}^2) d_T^2}{\alpha_{cT} V_{2T}} \right],$$

$$\chi^{\text{ion}}(\perp) = \frac{N_h e^2 \gamma_h^2 \alpha_{pT}^2 (1 + 2\alpha_{cT}^2) d_T^2}{24 \alpha_{cT} V_{2T}}, \quad (2)$$

где полярность продольной (поперечной) связи $\alpha_{pL(T)} = \sqrt{1 - \alpha_{cL(T)}^2}$. Расчет для политу типа 2H дает $\chi^{\text{ion}}(\parallel) = 0.054$ и $\chi^{\text{ion}}(\perp) = 0.051$. Тогда, суммируя χ^{el} и χ^{ion} , получим $\chi(\parallel) = 0.496$ и $\chi(\perp) = 0.482$, что дает следующие статистические диэлектрические проницаемости: $\epsilon_0^{\parallel} = 7.23$ и $\epsilon_0^{\perp} = 7.06$. По результатам расчетов [9] имеем: $\epsilon_0^{\parallel} = 11.37$ и $\epsilon_0^{\perp} = 10.23$. Вновь отметим, что для политу типа 3C, по данным [9], проницаемость $\epsilon_0 = 10.50$, тогда как экспериментальное значение $\epsilon_0 = 9.72$ [1]. Поэтому можно предположить, что расчетные значения проницаемостей для политу типа 2H, полученные в [9], также несколько завышены. Экспериментальные значения проницаемостей для 6H-SiC ($\epsilon_0^{\parallel} = 10.03$, $\epsilon_0^{\perp} = 9.66$ [1]), однако, также существенно выше полученных нами. Не исключено, что наша схема расчета решеточного вклада в диэлектрическую восприимчивость несколько занижает величины $\chi^{\text{ion}}(\parallel)$ и $\chi^{\text{ion}}(\perp)$, хотя значения отношений $\chi^{\text{ion}}(\parallel)/\chi^{\text{el}}(\parallel) = 12.2\%$ и $\chi^{\text{ion}}(\perp)/\chi^{\text{el}}(\perp) = 11.8\%$ представляются для полупроводников с малой полярностью связей достаточно разумными [5].

Перейдем теперь к расчету квадратичной диэлектрической восприимчивости $\chi_{ij} = \chi_{ij}^{\text{el}} + \chi_{ij}^{\text{ion}}$ [4,5]. В кубическом кристалле имеется только одна компонента тензора квадратичной восприимчивости χ_{14} , в гексагональном — три: χ_{15} , χ_{31} и χ_{33} [10]. Для компонент χ_{ij} идеального гексагонального и кубического кристаллов в [11] были установлены следующие соотношения:

$$\chi_{33} = -2\chi_{31} = -2\chi_{15} = \chi_{14} \cdot (2/\sqrt{3}). \quad (3)$$

Выражения для χ_{14}^{el} и χ_{14}^{ion} были получены соответственно в [3,6] и [4,12] в рамках МСО Харрисона. С учетом того что плотность электронов в кубическом кристалле

$$N_0 = 3\sqrt{3}/2d_0^3, \quad (4)$$

эти выражения могут быть представлены в виде

$$\chi_{14}^{\text{el}} = \frac{3}{32} \frac{(e\gamma_0)^3}{V_{20}^2} \alpha_{c0}^4 \alpha_{p0},$$

$$\chi_{14}^{\text{ion}} = -\frac{3}{32} \frac{(e\gamma_0)^3}{V_{20}^2} \alpha_{c0}^2 \alpha_{p0} (1 - 2\alpha_{p0}^2). \quad (5)$$

Расчет дает $\chi_{14}^{\text{el}} = 5.87 \cdot 10^{-8}$ esu, $\chi_{14}^{\text{ion}} = -5.40 \cdot 10^{-8}$ esu и, следовательно, $\chi_{14} = 0.47 \cdot 10^{-8}$ esu. Отметим, что

$$\frac{|\chi_{14}^{\text{ion}}|}{\chi_{14}^{\text{el}}} = \frac{1 - 2\alpha_{p0}^2}{\alpha_{c0}^2}, \quad (6)$$

что в нашем случае равно 0.92. Таким образом, электронный и решеточный вклады практически компенсируют друг друга. Интересно отметить, что при $\alpha_{c0} \rightarrow 1$ и $\alpha_{p0} \rightarrow 0$ имеет место полная компенсация: $|\chi_{14}^{\text{ion}}/\chi_{14}^{\text{el}}| \rightarrow 1$.

Исходя из соотношений (3), получим для 2H-SiC следующие результаты: $\chi_{33}^{\text{el}} = 5.08 \cdot 10^{-8}$ esu, $\chi_{33}^{\text{ion}} = 4.67 \cdot 10^{-8}$ esu, $\chi_{33} = 0.41 \cdot 10^{-8}$ esu, $\chi_{31}^{\text{el}} = \chi_{15}^{\text{el}} = -10.17 \cdot 10^{-8}$ esu, $\chi_{31}^{\text{ion}} = \chi_{15}^{\text{ion}} = 9.35 \cdot 10^{-8}$ esu, $\chi_{31} = \chi_{15} = -0.82 \cdot 10^{-8}$ esu. Поскольку эксперименты по измерению χ_{ij} проводятся при частотах порядка 10^{15} Hz (см., например, [10,13]), вклад ионной составляющей не проявляется. Полученные нами значения χ_{33}^{el} и $\chi_{31}^{\text{el}} = \chi_{15}^{\text{el}}$ по порядку величины соответствуют результатам расчетов [13,14], хотя и превосходят их по величине: $\chi_{33} = 1.0 \cdot 10^{-8}$ esu и $-2.2 \cdot 10^{-8}$ esu; $\chi_{31} = -4.7 \cdot 10^{-8}$ esu и $3.3 \cdot 10^{-8}$ esu по данным [13] и [14] соответственно. Отметим также, что полученные нами результаты достаточно близки к экспериментальным данным работы [15] ($\chi_{33} = \pm 8.2 \cdot 10^{-8}$ esu, $\chi_{31} = \mp 4.7 \cdot 10^{-8}$ esu³), которые, однако, предположительно относятся к политу типу 6H-SiC.

В случае кубического политу типа 3C-SiC компоненты тензора χ_{ij} , пересчитанные к стандартной гексагональной ориентации, связаны между собой соотношениями [14]

$$\chi_{14} = \chi_{33} = -2\chi_{31} = -2\chi_{15}. \quad (7)$$

Из сравнения (7) с (3) следует, что с ростом степени гексагональности (при переходе от 3C-SiC к 2H-SiC) коэффициент χ_{33} должен убывать, а коэффициенты χ_{31} и χ_{15} расти по величине. Вновь подчеркнем, что соотношения (3) справедливы лишь для идеального гексагонального кристалла, когда соотношение $c/a = (8/3)^{1/2} = 1.63$, тогда как для 2H-SiC отношение $c/a = 1.64$. Мы полагаем, однако, что такое небольшое различие не нарушает сколько-нибудь существенно соотношения (3).

Список литературы

- [1] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наукова думка, Киев (1987).
- [2] С. Cheng, V. Heine, R.J. Needs. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 23, 5115 (1990).
- [3] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФТТ **29**, 2890 (1987).
- [4] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФТТ **30**, 1326 (1988).
- [5] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ **37**, 3044 (1995).
- [6] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983).

³ Определить знак χ_{ij} на эксперименте достаточно трудно [13].

- [7] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
- [8] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. Кристаллография **28**, 910 (1983).
- [9] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone, D. Strauch. Phys. Rev. B **53**, 13 400 (1996).
- [10] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975).
- [11] F.N.H. Robinson. Phys. Lett. A **26**, 435 (1968).
- [12] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТП **31**, 823 (1997).
- [13] B. Adolph, F. Bechstedt. Materials Science Forum Vols. **264–268**, 287 (1998).
- [14] J. Chen, Z.H. Levine, J.W. Wilkins. Phys. Rev. B **50**, 11 514 (1994).
- [15] S. Singh, J.R. Potopowich, L.G. Van Uitert, S.H. Wemple. Appl. Phys. Lett. **19**, 53 (1971).