

Оптические спектры и электронная структура кубического карбида кремния

© В.В. Соболев[¶], А.Н. Шестаков

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Получена 17 июня 1999 г. Принята к печати 3 ноября 1999 г.)

Рассчитан полный комплекс фундаментальных оптических функций кристалла 3C-SiC по спектру отражения в области 2–16 эВ. Впервые интегральная кривая диэлектрической проницаемости разложена на 11 компонент. Определены их параметры: энергии максимумов, полуширины, силы осциллятора. Дан анализ полученных результатов на основе известных теоретических расчетов зон и спектров оптических функций.

Благодаря своим уникальным свойствам карбид кремния весьма перспективен как материал для оптоэлектроники в ближней ультрафиолетовой области спектра, высокотемпературной и радиационно стойкой электроники. Теоретически он интересен как единственное соединение элементов четвертой группы. Для него характерно громадное количество политипов и широкая спектральная область оптических переходов от не прямых к прямым [1,2]. Поэтому не случайно в последние годы появилась новая волна теоретических расчетов зон [3–11]. Однако экспериментальные исследования в широкой области энергий при этом дополнились только двумя исследованиями спектров отражения и диэлектрической проницаемости в области 4–9.5 эВ [11,12].

Настоящее сообщение посвящено расчетам полного комплекса оптических функций кубического карбида кремния (3C-SiC), определению полного набора переходов и их параметров, а также теоретическому анализу полученных данных.

1. Методика расчетов

Наиболее полную информацию об особенностях электронной структуры в широкой области энергий собственного поглощения содержит комплекс фундаментальных оптических функций [13] — это спектры коэффициента отражения (R), показателя преломления (n), показателя поглощения (k), действительной (ε_1) и мнимой (ε_2) частей диэлектрической проницаемости, объемных ($-\text{Im } \varepsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im } [1 + \varepsilon]^{-1}$) потерь, коэффициента поглощения μ , электрооптических функций α и β , а также $\varepsilon_2 E^2$, θ , $n_{\text{эф}}$, $\varepsilon_{\text{эф}}$.

Обычно в широкой спектральной области измеряют только спектр отражения, очень редко — спектры ε_1 , ε_2 , $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$. Поэтому наиболее распространенный метод определения спектров полного комплекса функций заключается в расчетах на основе интегральных соотношений Крамерса–Кронига с помощью экспериментального спектра отражения. Нами это выполнено по известной методике [13,14] на основе спектра отражения работы [15].

Наиболее длинноволновое собственное поглощение кубического SiC обусловлено непрямыми переходами, соответствующими энергетическому зазору $E_{gi} \approx 2.4$ эВ [16–18]. При меньших длинах волн поглощение превышает расчетное для не прямых переходов. Поэтому было предположено наличие еще двух краев не прямых переходов: при $E_{gi} \approx 3.55$ и 4.20 эВ [16]. Однако второй край не прямых переходов выражен очень слабо и может иметь другую природу. Область третьего края не прямых переходов измерена при недопустимо больших значениях оптической плотности ($\mu d = 4-9$). Поэтому эти данные сомнительны. Следует подчеркнуть, что для убедительного выявления не прямых переходов необходимы измерения температурных зависимостей спектров $\mu(E, T)$ в широком интервале температур (T) на совершенных образцах, исключая влияние примесей и нарушений, а также их теоретический анализ. Для области энергий $E > 2.5$ эВ это не сделано. Поэтому вопрос о спектре $\mu(E)$ для $E > 3.2$ эВ и его природе остается открытым.

Спектры отражения 3C-SiC при комнатной температуре измерены в областях 3–13 [15], 1–12 [17], 1–12.5 [19] и 4–9.5 эВ [11]. Анализ результатов работ [15,17,19] дан в [19,2]. Спектр работы [17] сильно искажен по непонятным причинам. По величине показателя преломления [20] легко рассчитать ожидаемые значения R при 1.8 эВ: $R \approx 0.20$. Поэтому отражение в работе [11] заметно занижено, а все структуры сильно уширены. Кривые с наиболее отчетливой структурой получены в работах [15,19], причем положения максимумов хорошо согласуются. Наибольшее отражение получено в [15]. Поэтому именно эти данные были взяты за основу расчетов комплекса оптических функций.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

Кратко остановимся на основных результатах (рис. 1, 2). Экспериментальный спектр отражения 3C-SiC (рис. 1, а) содержит самый интенсивный максимум при $E = 7.75$ эВ, широкий максимум при $E = 9.7$ эВ и слабо выраженные максимумы при ~ 4.6 , 6.0, 7.1 и 8.3 эВ. Экстраполяция коэффициента отражения в области

[¶] E-mail: sobolev@uni.udm.ru

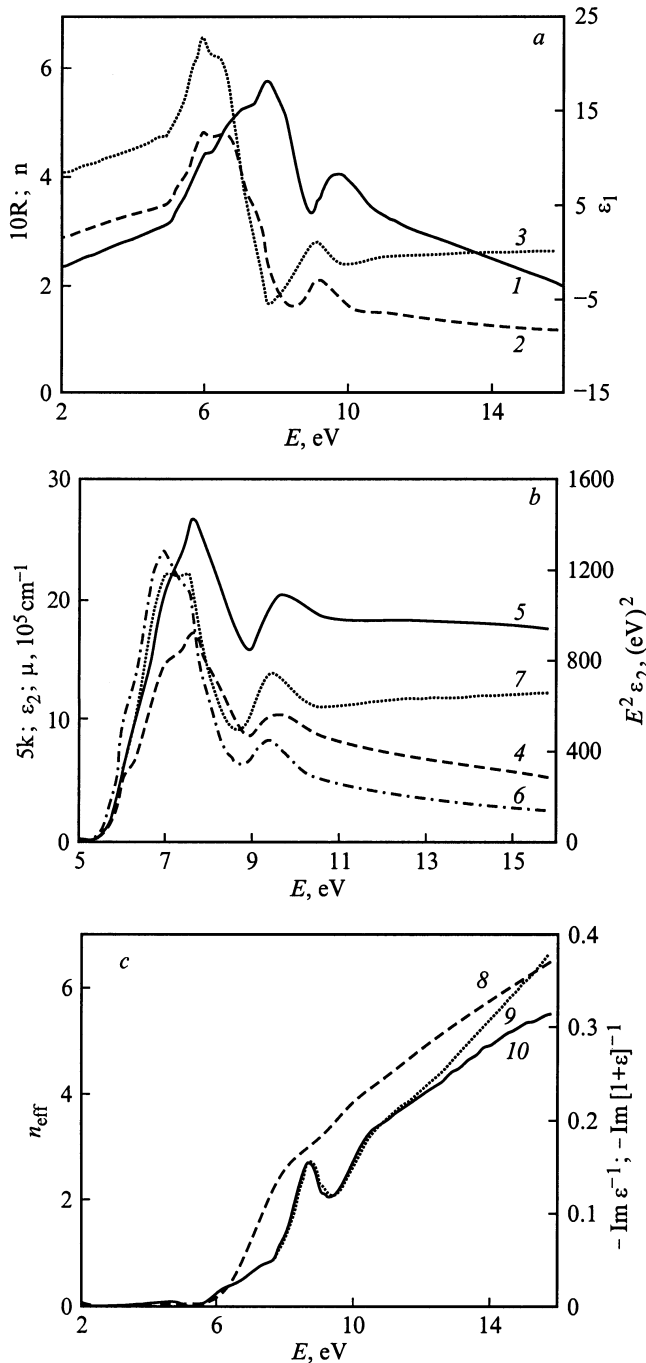


Рис. 1. *a* — экспериментальный спектр отражения R из работ [11,15] (1), расчетные спектры n (2), ε_1 (3). *b* — расчетные спектры k (4), μ (5), ε_2 (6), $\varepsilon_2 E^2$ (7). *c* — расчетные спектры n_{eff} (8), $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ (9), $-\text{Im} [1 + \varepsilon]^{-1}$ (10).

малых и больших длин волн дает примерно одинаковые его значения при $E = 0.2$ и 16 эВ ($R \approx 0.2$). В основном максимуме при 7.75 эВ $R \approx 0.58$. Расчетные спектры $n(E)$ и $\varepsilon_1(E)$ (рис. 1, *a*) весьма похожи. Они как бы сдвинуты в область меньших энергий относительно R примерно на 0.5 эВ с перераспределением интенсивности максимумов в области 5.5 – 9.0 эВ в пользу более

длинноволновых. Поэтому аналоги слабых максимумов отражения в этих спектрах стали самыми интенсивными. В максимумах при ~ 6 и 9.2 эВ n имеет значения 4.84 , 2.10 , а $\varepsilon_1 = 22.7$, 1.1 . При $E = 16$ эВ они уменьшаются до $n = 1.1$ и $\varepsilon_1 = 0.2$.

Расчетные спектры k , μ , ε_2 , $\varepsilon_2 E^2$ (рис. 1, *b*) подобны. Они состоят из дублетно-триплетной основной полосы с максимумом при ~ 7.5 эВ и отдельного максимума при ~ 9.6 эВ. Значения k , μ , ε_2 равны 3.4 , 2.1 , $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, 24 соответственно в первой полосе и 2.1 , $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, 8.3 во второй. С увеличением энергии до 16 эВ они уменьшаются до 1.1 , $1.8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, 2.6 . Расчетно-экспериментальные спектры $n(E)$ и $k(E)$ в области 5 – 12.5 эВ, приведенные в [21], ошибочны: $n < 1$ для $E > 10$ эВ вместо ожидаемого $n > 1$; $k \sim 0.2$ (т.е. $\mu \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$) при 5 эВ вместо ожидаемого $\mu < 10^4 \text{ см}^{-1}$. В области $E = 3.5$ – 5 эВ значения ε_2 работы [12] сильно завышены, а величины ε_1 заметно занижены по сравнению с тем, что ожидалось по данным поглощения [16,17] и преломления [20].

Эффективное количество валентных электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , (рис. 1, *c*) с ростом энергии увеличивается от 0.1 при $E = 6$ эВ до 2 , 4 , 6 соответственно при $E = 7.5$, 10.3 , 14.7 эВ. Это хорошо согласуется с известными теоретическими расчетами зон: четыре электрона самых верхних валентных зон полностью участвуют в переходах при энергии $E < 10.3$ эВ. При больших энергиях подключаются электроны нижних валентных зон.

Спектры объемных и поверхностных характеристических потерь, $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im} [1 + \varepsilon]^{-1}$, (рис. 1, *c*) почти совпадают. Их максимум при $E = 8.8$ эВ сдвинут \sim на 1.1 эВ относительно основного максимума поглощения. Это характеризует очень большое продольно-поперечное расщепление их переходов.

В области $E = 2$ – 6 эВ электрооптическая функция β очень мала. Поэтому при анализе модулированных спектров вкладом изменений мнимой части диэлектрической проницаемости можно пренебречь. В остальной области спектра обе функции, α и β , почти совпадают.

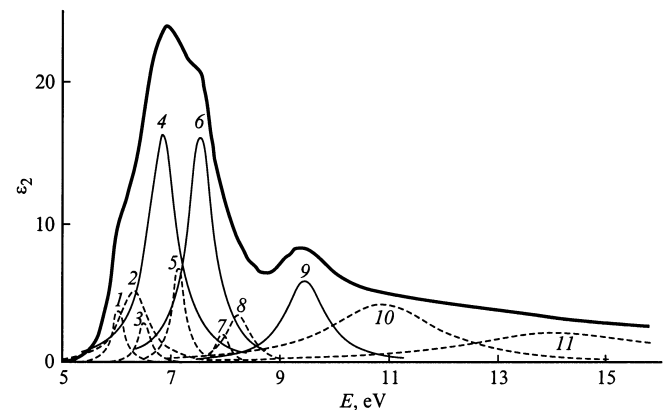


Рис. 2. Интегральный спектр ε_2 (верхняя кривая) и его компоненты для кристалла $3C\text{-SiC}$.

Параметры E_i, H_i, S_i, f_i осцилляторов O_i для кристалла 3C-SiC, возможная их интерпретация и энергии в зонных схемах по данным работ [3–8,10,22]

O_i	Наши данные				[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[10]	[22]
	E_i	H_i	f_i	S_i								
1	6.03	0.26	0.48	0.48	–	$LM 5.7; LA 5.8$	} X 6.0	X 5.7	ГХ 5.5	Г 5.8; X 6.0	} X 5.6	X 5.3
2	6.33	0.65	0.82	1.64	X 6.2	ГК 6.4		ГХ 5.9	} K 6.4	Г 6.4		} 7.3 объем
3	6.51	0.28	0.14	0.39	$\Delta 6.5$	$KM 6.5$	–	} K 7.1		ГХ 6.5	} 3Б	
4	6.85	0.67	1.1	5.42	$\Sigma 6.7$	$KM 7.2$	–		} Г 7.2	} Г 7.2		} 8.1 объем
5	7.15	0.3	0.15	1.01	U 7.1	Г 7.4	Г 7.2	} Г 7.7			} Г 7.6	
6	7.55	0.6	0.52	4.8	U 7.4	$ГК 7.6; LA 7.7$	} Г 7.7		} ГЛ 7.6	} L 7.7		} 8.1 объем
7	7.95	0.3	0.03	0.3	$\Lambda 8.3$	$KM 7.7$		} Г 7.7			} ГЛ 7.6	
8	8.24	0.54	0.08	0.91	$\Sigma 8.3$	$LM 8.5$ $KM 8.2; 8.7$ $Г 8.1; 8.5$	X 9.1 Г 8.4		ГК 8.5	$\Lambda 8.2$		ГЛ 9.0
9	9.5	0.92	0.21	2.7	$\Sigma 9.2$ $\Delta 9.3; \Lambda 10$	$LM 9.5$ $LA 10$	L 9.7	ГХ 9.3	ГХ 9.2 ХВ 9.0	X 9.2 ГЛ 9.2	L 9.4	} L 9.0
10	10.9	2.42	0.37	5.1	$\Sigma 12$	ГК 10.5 $KM 10.5$	ГК 11.0	ГК 10 L 10	КВ 10.7 ХВ 10.3 ГЛ 10.4	ГХ 10.2	9.9 объем 3Б	
11	14.2	4.4	0.35	4.9	$\Sigma 13.5; 15$ $\Lambda 13.3$	$KM 14.5$ $LM 12.7$ ГК 15.5	L 13.2	W 13.8 L 12.4	КВ 14.2	Г 13.2	–	–

Примечание. Все значения энергетических величин указаны в эВ.

В литературе теоретические спектры приводятся для $R(4-10\text{эВ})$ [10], $\varepsilon_2(5.5-12\text{эВ})$ [10], $4.5-10\text{эВ}$ [9], $5-17\text{эВ}$ [7], $5.7-11\text{эВ}$ [8], $3-13\text{эВ}$ [22]). Теоретический спектр отражения при использовании нормировки почти совпадает с экспериментальным в области $4-7.6\text{эВ}$. В окрестности экспериментальных широких полос ($E = 6-8.5$ и $9.2-11\text{эВ}$) теоретическая кривая также содержит полосы с весьма сложной структурой, из четырех компонент каждая. Основное противоречие между теоретическим и экспериментальным спектрами R заключается в очень сильно завышенной интенсивности обеих теоретических полос. Обе теоретические полосы достаточно широкие. Поэтому это противоречие невозможно уменьшить учетом дополнительного их уширения, как это обычно делается.

Теоретические спектры ε_2 во всех работах содержат две полосы в окрестности полос, полученных нами расчетом из спектра отражения. Однако они сильно различаются по абсолютной интенсивности, соотношению интенсивности между этими двумя полосами, их полуширине, структуре охватываемой площади, а также по положению полос. Это не случайно. До сих пор достаточно корректных теоретических спектров $\varepsilon_2(E)$ нет даже для самых элементарных модельных кристаллов типа Si, C [13]. Это обусловлено необходимостью расчетов зон по всему объему зоны Бриллюэна с учетом зависимостей сил осцилляторов от энергии и волнового

вектора, $f(E, k)$, и многочастичных эффектов. Поэтому при решении этих весьма непростых проблем особую актуальность и ценность приобретает комплекс спектров оптических фундаментальных функций в широкой области энергий собственного поглощения, в том числе полученный нами комплекс для кубического карбида кремния.

Дальнейшие шаги в расширении информации о тонкой структуре оптических спектров и переходов, их формирующих, касаются проблемы разложения этих спектров на компоненты [13]. Методом диаграмм Арганда [13,14] интегральный спектр $\varepsilon_2(E)$ кристалла 3C-SiC в области $5.5-16\text{эВ}$ разложен на 11 лоренцевских осцилляторов O_i , определены три параметра каждого из них: энергия максимума E_i , полуширина H_i , сила осциллятора f_i (рис. 2, таблица). Обычно спектр $n_{\text{эфф}}(E)$ отсутствует, поэтому силу осциллятора определяют как площадь S_i , ограниченную полосой в спектре $\varepsilon_2(E)$, деленную на общее количество валентных электронов. В нашем случае приводятся оба определения интенсивности переходов: через S_i и f_i . Операция разделения $\varepsilon_2(E)$ на компоненты позволила разделить не только очень слабо выраженную триплетную структуру основной интенсивной полосы (2, 4, 6), но и выявить новые полосы (1, 3, 5, 7, 8, 10, 11), полностью скрытые в интегральной кривой благодаря их сильному перекрытию.

В рамках метода диаграмм Арганда это разложение — однозначно, осуществляется без каких-либо подгоночных параметров. Конечно, использованная при этом модель симметричных лоренцевских осцилляторов весьма упрощена. Ее можно принять в качестве "нулевого" приближения для дальнейших более совершенных схем. Каждая компонента объединяет переходы близких энергий, но не обязательно одной природы. В общем случае примененный метод дает минимальное количество компонент. Их теоретический анализ может подсказать, нужно ли дополнительно определенные компоненты разложить еще на несколько частей.

В работе [21] спектры $k(E)$ и $n(E)$ кристалла SiC в области 5–12 эВ воспроизводятся набором четырех осцилляторов при помощи 14 подгоночных параметров. Для них предложены аналитические формулы $k(E)$ и $n(E)$ в весьма искусственном приближении параболических зон по модели лоренцевских симметричных осцилляторов. Предложенный в [21] набор осцилляторов сильно отличается от наших данных по всем трем параметрам (E_i , H_i , f_i). Это подтверждает произвольность и неоднозначность воспроизведения спектров $n(E)$ и $k(E)$ в этой работе, как и ожидалось [13]. Только одновременное использование спектров двух функций, $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$, через диаграмму Арганда позволяет однозначно и без подгоночных параметров разделить интегральные кривые $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ на компоненты. Конкретную интерпретацию для каждой из 11 компонент спектра $\varepsilon_2(E)$ пока однозначно и убедительно предложить трудно. Выше кратко уже отмечались большие разногласия между теоретическими интегральными спектрами $\varepsilon_2(E)$ кристалла 3C-SiC, приводимыми в разных работах, а также между теоретическими и экспериментальными спектрами $R(E)$ и $\varepsilon_2(E)$. Это можно объяснить слишком большими упрощениями теоретических расчетов. Обычно они основаны на модели прямых межзонных переходов как наиболее разработанной и простой. Другая крайняя модель, на основе метастабильных экситонов, считается весьма перспективной. Однако она пока применяется для получения интегральных спектров $\varepsilon_2(E)$ только для кремния и алмаза без их разделения на компоненты [13].

Согласно общей теории, наиболее интенсивные переходы должны наблюдаться между теми парами зон, которые параллельны в некотором объеме зоны Бриллюэна. По этой модели нами были проанализированы теоретические схемы зон работ [3–10,22]. Для краткости в таблице приведены энергетические расстояния между различными парами зон в окрестности точек Γ , X , K , L , W , U , Σ , Δ , Λ без указаний нижней и верхней зон. Анализ этих данных свидетельствует о большой противоречивости зонных схем, встречающихся в различных работах, и их существенных несовершенствах. Поэтому предложенная нами в таблице интерпретация 11 компонент $\varepsilon_2(E)$ для кристалла 3C-SiC является одной из первых попыток детального сопоставления теории зон с тонкой структурой переходов экспериментально-расчетного спектра $\varepsilon_2(E)$ в широкой области собственного поглощения.

Многолетняя история теоретических расчетов показала, что проблема электронной структуры твердых тел очень сложна. До недавнего времени возможности подбора подгоночных параметров и общих предварительных модельных представлений для конкретного кристалла были ограничены интегральной кривой спектра отражения. Полный комплекс оптических фундаментальных функций и компоненты спектра диэлектрической проницаемости чрезвычайно глубоко и широко дополняют экспериментальную информацию. Это дает принципиально новую основу для существенно более точных теоретических расчетов тонких особенностей электронной структуры кристаллов, в том числе и кубического карбида кремния.

Основные результаты работы состоят в том, что впервые получен полный комплекс оптических фундаментальных функций кристалла 3C-SiC в области 2–16 эВ при 300 К, установлен состав спектра ε_2 из 11 компонент и определены их параметры, предложена общая схема, которая может быть использована для их интерпретации на основе известных теоретических расчетов зон.

Авторы благодарны за отписки работ П.А. Иванову, В.Е. Челнокову, F. Bechstedt, K.J. Chang, W.R.L. Lambrecht.

Работа выполнена при поддержке Центра фундаментального естествознания (Санкт-Петербургский Государственный университет).

Список литературы

- [1] П.А. Иванов, В.Е. Челноков. ФТП, **29**, 1921 (1995).
- [2] В.В. Соболев. *Собственные энергетические уровни твердых тел группы A^4* (Кишинев, Штиинца, 1978).
- [3] B. Wenzien, P. Kackell, F. Bechstedt, G. Cappellini. Phys. Rev. B, **52**, 10 897 (1995).
- [4] C.H. Park, B.-Ho Cheong, K.-Ho Lee, K.J. Chang. Phys. Rev. B, **49**, 4485 (1994).
- [5] M. Rohlfing, P. Kruger, J. Pollmann. Phys. Rev. B, **48**, 17 791 (1993).
- [6] W.R.L. Lambrecht, B. Segall. Phys. Rev. B, **43**, 7070 (1991).
- [7] A.R. Lubinsky, D.E. Ellis, G.S. Painter. Phys. Rev. B, **11**, 1537 (1975).
- [8] L.A. Hemstreet, C.Y. Fong. Phys. Rev. B, **6**, 1464 (1972).
- [9] K.-Ho Lee, C.H. Park, B.-Ho Cheong, K.J. Chang. Sol. St. Commun., **92**, 869 (1994).
- [10] W.R.L. Lambrecht, C.H. Lee, K. Kim et al. In: *Wide Band Gap Electronic Materials* (Dodrecht, Kluwer Acad., 1995) p. 335.
- [11] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, M. Joganathan et al. Phys. Rev. B, **50**, 10 722 (1994).
- [12] S. Logothetidis, J. Petalas. J. Appl. Phys., **80**, 1768 (1996).
- [13] В.В. Соболев, В.В. Немошкालенко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [14] В.В. Соболев, В.Вал. Соболев. ФТТ, **36**, 2560 (1994).
- [15] B.E. Wheeler. Sol. St. Commun., **4**, 173 (1966).
- [16] W.J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., **187**, 1041 (1969).

- [17] М.Л. Белле, Н.К. Прокофьева, М.Б. Рейфман. ФТП, **1**, 383 (1967).
- [18] Д.С. Недзвецкий, Б.В. Новиков, Н.К. Прокофьева, М.Б. Рейфман. ФТП, **2**, 1089 (1968).
- [19] В.В. Соболев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **6**, 2073 (1970).
- [20] P.T.V. Shaffer. Appl. Optics, **10**, 1034 (1971).
- [21] A.R. Forouhi, J. Bloomer. Phys. Rev. B, **38**, 1865 (1988).
- [22] F. Herman, J.P. Van Dyke, R.L. Kortum. Mater. Res. Bull., **4**, S167 (1969).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical spectra and electronic structure of 3C-SiC

V.V. Sobolev, A.N. Shestakov

Udmurt State University,
426034 Izhevsk, Russia

Abstract A full complex of fundamental optical functions of a 3C-SiC crystal has been calculated according to reflectivity spectra in the range from 2 to 16 eV. For the first time the integral curve of dielectric function was separated into 11 components. Their parameters such as the maximum and halfwidth energies as well as the oscillator strength were found. The analysis of results obtained was performed through theoretical calculations of the band structure and optical function spectra.