03,09,13

Диэлектрические и оптические свойства кубических монокристаллов SiC, GeC и SnC: модельные оценки

© С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

Email: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 августа 2021 г.
В окончательной редакции 25 августа 2021 г.
Принята к публикации 26 сентября 2021 г.

В рамках модели связывающих орбиталей Харрисона для кубических карбидов элементов IV группы получены аналитические выражения для высоко- и низкочастотных диэлектрических восприимчивостей и проницаемостей, линейного электрооптического коэффициента, фотоупругих постоянных и зависимостей диэлектрических проницаемостей от давления.

Ключевые слова: диэлектрические восприимчивости и проницаемости, линейный электрооптический коэффициент, фотоупругие постоянные.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51833.193

1. Введение

Интерес к свойствам монокристаллов карбида кремния, давно и интенсивно изучаемого [1], по-прежнему велик. Достаточно сказать, что каждые два года проводятся международная и европейская конференции по карбиду кремния и родственным материалам (ICSCRM и ECSCRM). В последнее время возросло внимание к кубическому политипу 3C−SiC, который обладает максимальной среди политипов SiC подвижностью электронов $1200\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}$ [2], не зависящей от кристаллографического направления.

Вопрос о возможности существования монокристаллов GeC и SnC и их свойствах возник сравнительно недавно [3–8]. В соответствующих теоретических исследованиях (расчетах из первых принципов) основное внимание уделялось стабильности тех или иных кристаллических структур, зонному спектру и упругости. В настоящей работе мы с единой точки зрения рассмотрим диэлектрические и оптические свойства кубических карбидов XC, где X = Si, Ge, Sn. При этом мы воспользуемся моделью связывающих орбиталей Харрисона [9–11], хорошо зарекомендовавшей себя при описании тетраэдрических полупроводников.

2. Диэлектрические свойства карбидов

Определив линейную $\chi^{(1)}$ и квадратичную $\chi^{(2)}$ диэлектрические восприимчивости как коэффициенты разложения поляризации кристалла $\mathbf{P}$ по напряженности электрического поля $\mathbf{E}$, т. е. в виде

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots,$$

можно показать [12,13], что вклады электронной подсистемы в эти характеристики равны

$$\chi_1^{\mathrm{el}} = \frac{n_{\mathrm{e}}(e\gamma d)^2\alpha_{\mathrm{c}}^3}{12V_2}, \quad \chi_{14}^{\mathrm{el}} = \frac{\sqrt{3}n_{\mathrm{e}}(e\gamma d)^3\alpha_{\mathrm{c}}^4\alpha_{\mathrm{p}}}{48V_2^2}, \qquad (1)$$

тогда как ионные (решеточные) вклады имеют вид

$$\chi_1^{\mathrm{ion}} = \frac{n_{\mathrm{e}}(e\gamma d)^2\alpha_{\mathrm{p}}^2(1+2\alpha_{\mathrm{c}}^2)}{24\alpha_{\mathrm{c}}V_2},$$

$$\chi_{14}^{\mathrm{ion}} = \frac{\sqrt{3}n_{\mathrm{e}}(e\gamma d)^3\alpha_{\mathrm{c}}^2\alpha_{\mathrm{p}}(1-2\alpha_{\mathrm{p}}^2)}{48V_2^2}. \qquad (2)$$

Для суммарных (низкочастотных) значений линейных и квадратичных восприимчивостей получаем следующие выражения:

$$\chi_1 = \chi_1^{\mathrm{el}}(1+\vartheta), \quad \vartheta = \frac{\alpha_{\mathrm{p}}^2(1+2\alpha_{\mathrm{c}}^2)}{2\alpha_{\mathrm{c}}^4},$$

$$\chi_{14} = \frac{\sqrt{3}n_{\mathrm{e}}(e\gamma d)^3\alpha_{\mathrm{c}}^2\alpha_{\mathrm{p}}}{48V_2^2}. \qquad (3)$$

Здесь $V_2 = 3.22(\hbar^2/md^2)$ — ковалентная энергия σ-связи sp^3-орбиталей атомов A и B, где $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, m — масса свободного электрона, $d = a\sqrt{3}/4$ — расстояние между ближайшими соседями в структуре сфалерита с постоянной решетки a. В отличие от [12,13], мы полагаем $V_2 > 0$; $\alpha_{\mathrm{c}} = V_2/\sqrt{V_2^2+V_3^2}$ и $\alpha_{\mathrm{p}} = \sqrt{1-\alpha_{\mathrm{c}}^2}$ — ковалентность и полярность связи соответственно; $V_3 = |\varepsilon_{\mathrm{h}}^A - \varepsilon_{\mathrm{h}}^B|/2$ — полярная энергия связи, где $\varepsilon_{\mathrm{h}}^{A(B)} = (\varepsilon_{\mathrm{s}}^{A(B)} + 3\varepsilon_{\mathrm{p}}^{A(B)})/4$ — энергии sp^3-орбиталей и $\varepsilon_{\mathrm{s(p)}}^{A(B)}$ — энергия s(p)-состояния атома $A(B)$; $n_{\mathrm{e}} = 32/a^3$ — плотность электронов, e —

Таблица 1. Исходные параметры: расстояние между ближайшими соседями d, ковалентная V_2 и полярная V_3 энергии, ковалентность α_c и полярность α_p связи $X-C$. Верхний ряд значений — расчет по таблицам Манна [11], нижний ряд — расчет по таблицам Хермана–Скиллмана [9]

Кристалл	SiC	GeC	SnC
d, Å	1.89	1.99	2.21
V_2, eV	6.87	6.20	5.02
V_3, eV	1.88 1.42	1.93 1.37	2.41 1.77
α_c	0.96 0.98	0.95 0.98	0.90 0.94
α_p	0.26 0.20	0.30 0.22	0.44 0.33

Таблица 2. Значения линейных χ_1^{el}, χ_1 и квадратичных χ_{14}^{el}, χ_{14} восприимчивостей, ε_∞, ϑ, ε_0. Верхний ряд значений — расчет по таблицам Манна [11], нижний ряд — расчет по таблицам Хермана–Скиллмана [9]

Кристалл	SiC	GeC	SnC
χ_1^{el}	0.43 0.46	0.44 0.49	0.42 0.48
χ_1	0.48 0.49	0.51 0.53	0.58 0.57
ε_∞	6.46 6.81	6.57 7.11	6.28 7.00
ϑ	0.11 0.06	0.15 0.08	0.39 0.19
ε_0	7.00 7.13	7.39 7.63	8.29 8.18
χ_{14}^{el}	1.86 1.60	2.54 2.12	4.59 4.08
χ_{14}	0.14 0.07	0.25 0.10	1.10 0.50

элементарный заряд, γ — масштабный множитель, учитывающий поправки на локальное поле и используемый как подгоночный параметр [9,12,13]. Для высокочастотной ε_∞ и статической ε_0 диэлектрических проницаемостей имеем

$$\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_1^{el}, \quad \varepsilon_0 = 1 + 4\pi\chi_1. \tag{4}$$

Положив $a = 4.36, 4.59$ и 5.11 Å соответственно для SiC, GeC и SnC [3], получим значения исходных параметров модели, представленные в табл. 1. Масштабный множитель γ можно оценить по экспериментальным данным $\varepsilon_\infty = 6.52$ и $\varepsilon_0 = 9.72$ для 3C–SiC [14]. Выбирая для подгонки ε_∞, получим значение $\gamma = 1.44$, которое и будем использовать для всех рассматриваемых карбидов.

3. Численные оценки диэлектрических восприимчивостей

Для дальнейшего анализа удобно переписать выражения для χ_1^{el} и χ_{14}, в виде $\chi_1^{el} \approx 0.26(d\alpha_c^3)$ и $\chi_{14} \approx 0.67(d^4\alpha_c^2\alpha_p^3) \cdot 10^{-12}$ m/V, где d измеряется в Å. Результаты расчета представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что значения χ_1^{el}, χ_1 и ε_∞ для различных XC близки. Причина такой близости состоит в том, что уменьшение ковалентности α_c в ряду SiC $\to$ SnC компенсируется ростом d. Увеличение ε_0 в том же ряду связано с ростом множителя ϑ. Отметим, что полученные нами значения ε_0 являются, по-видимому, заниженными. Во всяком случае, так обстоит дело для 3C–SiC.

Малость квадратичных восприимчивостей χ_{14}^{el} и χ_{14} соединений X_C по сравнению с полупроводниками A_3B_5 и A_2B_6 (см. например, табл. 5.1 в [9]) объясняется низкой полярностью связей α_p. Рост χ_{14}^{el} и χ_{14} при переходе от SiC к SnC связан с увеличением как α_p, так и d. Наибольшие значения χ_{14}^{el} и χ_{14} соответствуют 3C–SnC. Легко показать, что максимальное значение χ_{14}^{el} имеет место при $\alpha_c^* = \sqrt{4/5}$ и $\alpha_p^* = \sqrt{1/5}$, практически совпадающих с ковалентностью и полярностью связи Sn–C.

Необходимо отметить, что в настоящей работе мы игнорировали металличность межатомных связей [9,10], учет которой, вообще говоря, может заметно сказаться на результатах расчета [11,12].

4. Оптические свойства

Линейные электрооптические коэффициенты r_{41} и r_{41}^{el}, описывающие соответственно изменение показателя преломления $n = \sqrt{\varepsilon_\infty}$ нецентросимметричных кристаллов в низкочастотном электрическом поле и электронный вклад в r_{41}, определяются, согласно [11,12], как

$$r_{41} = -4\pi\chi_{14}/n^4, \quad r_{41}^{el} = -4\pi\chi_{41}^{el}/n^4. \tag{5}$$

Результаты расчета представлены в табл. 3. Легко понять, что характер изменения коэффициентов r_{41}^{el} и r_{41} в ряду карбидов определяется квадратичными восприимчивостями χ_{14}^{el} и χ_{14}. Полученные нами значения $|r_{41}^{el}|$ и $|r_{41}|$ малы по сравнению с другими материалами (см., например, табл. 77.2 в [15]), что связано с малой полярностью связей $X-C$.

Согласно [16], фотоупругие постоянные p_{ij} $(i = 1, 4;$ $j = 1, 2, 4)$ кубических тетраэдрических кристаллов имеют вид

$$p_{11} = \xi\left(1 + \frac{8\lambda}{8+\lambda}\right), \quad p_{12} = \xi\left(1 - \frac{4\lambda}{8+\lambda}\right),$$
$$p_{44} = \frac{99\xi\lambda}{(8+\lambda)(8+3\lambda)}, \tag{6}$$

где $\xi = -2\eta(\varepsilon_\infty - 1)/3\varepsilon_\infty^2$, $\eta = 2(1 - 3\alpha_p^2)$, $\lambda = 0.85$. Результаты расчета p_{ij}, приведенные в табл. 3, близки к фотоупругим постоянным алмаза $p_{11} = -0.31$, $p_{12} = -0.09$ и $p_{44} = -0.12$ (см. табл. 77.1 в [15]). Незначительный спад значений $|p_{ij}|$ в рядах SiC $\to$ SnC объясняется ростом полярности связей.

5. Зависимость диэлектрических проницаемостей ε_∞ и ε_0 от давления P

В работе [17] показано, что

$$\frac{\partial \varepsilon_\infty}{\partial P} = -\eta \frac{\varepsilon_\infty - 1}{3B}, \;\; \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial P} = (\varepsilon_\infty - 1)\frac{\partial \vartheta}{\partial P} + (1+\vartheta)\frac{\partial \varepsilon_\infty}{\partial P},$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial P} = -\frac{2\alpha_p^2}{\alpha_c^2 B}\left(1 - \frac{2\alpha_p^2}{3\alpha_c^2}\right), \qquad (7)$$

где B — объемный модуль сжатия. В модели связывающих орбиталей Харрисона $B = 2\alpha_c^3 V_2/\sqrt{3}d^3$ [9]. Результаты расчета представлены в табл. 3. Следует подчеркнуть, что приведенные в табл. 3 значения $|\partial\varepsilon_\infty/\partial P|$ и $|\partial\varepsilon_0/\partial P|$ являются оценками по максимуму, так как использованный вариант расчета (без учета короткодействующего отталкивания [18]) занижает величину объемного модуля сжатия. Действительно, для 3C$-$SiC по данным табл. 4.6 из [19] имеем $B = 246$ GPa, что в ~ 1.5 раза превышает полученный нами результат. Поэтому мы добавили в табл. 3 результаты расчета безразмерных производных $(\partial\varepsilon_\infty/\partial P)B$ и $(\partial\varepsilon_0/\partial P)B$, позволяющие по известным (из эксперимента или расчетов из первых принципов) значениям объемного модуля сжатия определить величины $\partial\varepsilon_\infty/\partial P$ и $\partial\varepsilon_0/\partial P$.

Таблица 3. Значения линейных электрооптических коэффициентов r_{14}^{el}, r_{41}, упругооптических постоянных p_{ij} $i = 1, 4$; $j = 1, 2, 4$, объемных модулей сжатия B и производных диэлектрических проницаемостей по давлению $\partial\varepsilon_\infty/\partial P$ и $\partial\varepsilon_0/\partial P$. Верхний ряд значений — расчет по таблицам Манна [11], нижний ряд — расчет по таблицам Хермана–Скиллмана [9]

Кристалл	SiC	GeC	SnC
$-r_{14}^{\mathrm{el}}$, 10^{-12} m/V	0.55 0.40	0.74 0.53	1.46 1.05
$-r_{41}$, 10^{-12} m/V	0.04 0.02	0.07 0.02	0.35 0.13
$-p_{11}$	0.25 0.26	0.22 0.24	0.14 0.19
$-p_{12}$	0.08 0.08	0.07 0.08	0.04 0.06
$-p_{44}$	0.13 0.13	0.11 0.12	0.07 0.10
B, GPa	166 177	124 137	64 72
$-\partial\varepsilon_\infty/\partial P$, 10^{-2} GPa^{-1}	1.74 1.93	2.19 2.55	2.13 3.75
$-\partial\varepsilon_0/\partial P$, 10^{-2} GPa^{-1}	2.43 2.49	3.46 3.19	7.13 6.71
$-(\partial\varepsilon_\infty/\partial P)/B$	2.89 3.41	2.71 3.48	1.36 2.70
$-(\partial\varepsilon_0/\partial P)/B$	4.03 4.41	4.29 4.37	4.56 4.83

В заключение данного раздела отметим, что в рамках модели Харрисона имеет место соотношение

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_0 + 1} = 1 + \vartheta. \qquad (8)$$

Воспользовавшись формулой Лидейна–Сакса–Теллера $\omega_{\mathrm{TO}}^2(0)/\omega_{\mathrm{LO}}^2(0) = \varepsilon_\infty/\varepsilon_0$ [19], где $\omega_{\mathrm{TO}}^2(0)$ и $\omega_{\mathrm{LO}}^2(0)$ — частоты поперечных и продольных оптических фононов в центре зоны Бриллюэна, получим [16]:

$$\frac{\partial\omega_{\mathrm{TO}}(0)}{\partial P} = \frac{\omega_{\mathrm{TO}}(0)}{3B}(2 + 3\alpha_p^2),$$

$$\frac{\partial\omega_{\mathrm{LO}}(0)}{\partial P} = \frac{\omega_{\mathrm{LO}}(0)}{2\sqrt{\varepsilon_\infty\varepsilon_\infty}}\left(\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial P} - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\frac{\partial\varepsilon_\infty}{\partial P}\right) + \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}\frac{\partial\omega_{\mathrm{TO}}(0)}{\partial P}. \qquad (9)$$

Таким образом, используя соотношения (7) и (9), можно по зависимостям диэлектрических проницаемостей (оптических частот) от давления определять соответствующие зависимости для оптических частот (диэлектрических проницаемостей).

6. Заключение

В настоящей работе в рамках единого подхода получены значения целого ряда диэлектрических и оптических характеристик кубических карбидов IV группы. Насколько известно авторам, для GeC и SnC такие оценки до сих пор отсутствовали. Простота модели связывающих орбиталей Харрисона позволила нам получить для этих характеристик аналитические выражения. При этом параметры модели d и $\varepsilon_s(p)$, представляющей собой упрощенный вариант метода ЛКАО, не являются подгоночными параметрами. Отметим, что не только кристаллы 3C$-$SiC представляют прикладной интерес. Так, на базе этих материалов создаются сверхрешетки, например, GeC/SiC, SnC/SiC, SnC/GeC [21] и GeC/GaN [22].

Финансирование работы

А.А. Лебедев благодарен РФФИ за финансовую поддержку (грант РФФИ № 20-0200117).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.А. Лебедев, П.А. Иванов, М.Е. Левинштейн, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.Н. Анисимов, П.Г. Баранов. УФН **189**, *8*, 803 (2019).
[2] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AIN, InN, BN, SiC, SiGe. Wiley, N.Y. (2001).
[3] R. Pandey, M. Rérat, M.C. Darrigan, M. Causá. J. Appl. Phys. **88**, *11*, 6462 (2000).
[4] A. Benzair, H. Aourag. Phys. Status Solidi B **231**, *2*, 411 (2002).
[5] W. Sekkal, A. Zaoui. New J. Phys. **4**, *1*, 9 (2002).
[6] A. Mahmood, L.E. Sansores. J. Mater. Res. **20**, *5*, 1101 (2005).
[7] A. Hao, X. Yang, X. Wang, Y. Zhu, X. Liu, R. Liu. J. Appl. Phys. **108**, *6*, 063531 (2010).
[8] R. Muthaiah, J. Garg. arXiv: 2107.04596
[9] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1.
[10] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, *6*, 3592 (1983).
[11] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, *4*, 2121 (1985).
[12] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФТТ **30**, *5*, 1326 (1988).
[13] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТТ **37**, *10*, 3044 (1995).
[14] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев (1987).
[15] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975).
[16] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТП **31**, *7*, 823 (1997).
[17] С.Ю. Давыдов, С.К. Тихонов. ФТП **32**, *9*, 1057 (1998).
[18] F. Bechstedt, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **39**, *8*, 5041 (1989).
[19] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашов. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985).
[20] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
[21] Ю.М. Басалаев, Е.Н. Малышева. ФТП **51**, 647 (2017).
[22] P. Lou, J.Y. Lee. ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, *12*, 14289 (2020).

Редактор Е.В. Толстякова