

КОЭФФИЦИЕНТ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СВЕТА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

А. Н. Пихтин, В. Т. Прокопенко, В. С. Рондарев и А. Д. Яськов

Представлены результаты измерения и анализа дисперсии коэффициента преломления света в карбиде кремния в спектральном интервале $\lambda=0.4-50$ мкм при температурах $T=105$ и 297 К. Показано, что спектральная зависимость коэффициента преломления может быть задана аналитически с точностью не хуже 1% простым соотношением с одним или двумя эмпирическими параметрами, полученным в рамках общей теории дисперсии с учетом особенностей зонной структуры материала. Вычислены значения оптической ϵ_∞ и статической ϵ_0 диэлектрических проницаемостей для β -SiC при $T=297$ К: $\epsilon_\infty=6.583$; $\epsilon_0=9.82$, а также для α -SiC (6H и 15R) при $T=297$ К: $\epsilon_\infty=6.520$ ($E \perp c$), 6.742 ($E \parallel c$); $\epsilon_0=9.66$ ($E \perp c$); 10.09 ($E \parallel c$) и при $T=105$ К: $\epsilon_\infty=6.509$ ($E \perp c$), 6.692 ($E \parallel c$); $\epsilon_0=9.64$ ($E \perp c$); 10.01 ($E \parallel c$). По результатам измерений на кристаллах SiC (6H), легированных азотом до концентраций свободных носителей заряда $N=0.5 \cdot 10^{17}-0.77 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, определена эффективная масса электронов $m_n^*=(0.23 \pm 0.03) m_0$.

Карбид кремния (SiC) занимает заметное место среди полупроводниковых материалов оптоэлектроники в основном благодаря своим люминесцентным свойствам. Известен также ряд применений SiC, которые налагают специфические требования на кристаллы. Так, например, использование SiC в качестве материала для селективных зеркал лазеров ИК диапазона [1] предъявляет повышенные требования к оптической однородности кристаллов, а также приводит к необходимости подробных рефрактометрических исследований. Результаты подобных исследований важны, по-видимому, и для некоторых других применений SiC ввиду особого значения коэффициента преломления как оптической постоянной для материалов, используемых в оптоэлектронике и лазерной технике.

Коэффициент преломления карбида кремния был измерен ранее только при комнатной температуре в области $\lambda=0.4-0.7$ мкм [2] и $\lambda=0.35-2.5$ мкм [3] для 6H-SiC ($E \perp c$) и в области $\lambda=0.47-0.69$ мкм для β -SiC [4]. Данные прямых измерений для области спектра $\lambda > 2.5$ мкм в известной нам литературе отсутствуют. Значения коэффициента преломления вблизи области остаточных лучей оценены лишь в одной работе [5] путем измерения отражательной способности. Данные по температурной зависимости, а также по влиянию легирования на коэффициент преломления SiC также отсутствуют.

Целью настоящей работы явились тщательные измерения в широком спектральном и температурном диапазоне коэффициента преломления SiC, а также обобщение результатов измерений в рамках простой модели.

Исходные материалы и методика измерений

Для измерений применялись кристаллы SiC (6H) и (15R), полученные путем сублимации технического или синтезированного карбида кремния [6]. Использовались образцы как специально нелегированных высокоомных кристаллов ($\rho=3-10$ Ом·см), так и легированных N, B и Al до концентраций свободных носителей заряда $N=0.5 \cdot 10^{17}-0.77 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

Для определения N применялся оптический метод [7], а также измерения удельной электропроводности и коэффициента Холла.

Измерения коэффициента преломления проводились при $T=105$ и 297 К двумя методами: в спектральном диапазоне $0.4-1.2$ мкм методом призмы при $E \perp c$ и $E \parallel c$ и в диапазоне $0.4-50$ мкм при $E \perp c$ по интерференционной картине в спектрах пропускания плоскопараллельных образцов, толщиной $15-45$ мкм. Толщина образцов и порядок интерференции определялись путем сравнения с данными метода призмы.

Точность измерения коэффициента преломления составила ± 0.0025 при $\lambda=0.4-1.2$ мкм, а также не хуже ± 0.01 при $\lambda=1.2-8$ мкм и ± 0.02 при $\lambda > 8$ мкм.

Коэффициент преломления и диэлектрическая проницаемость нелегированного карбида кремния

Спектральная зависимость коэффициента преломления $n(\hbar\omega)$ может быть рассчитана на основании дисперсионных соотношений Крамерса—Кронига, если задаться формой спектра мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ в области высоких энергий фотонов.

Учитывая особенности структуры энергетических зон SiC, можно аналогично [8] пренебречь вкладом края собственного поглощения в дисперсию n и представить $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ в виде δ_0 -функций при характерных значениях энергий E_j . Тогда

$$n^2(\hbar\omega) - 1 = \sum_j \frac{G_j}{E_j^2 - (\hbar\omega)^2}. \quad (1)$$

В (1) j и E_j — соответственно число и энергии наиболее сильных переходов в критических точках зоны Бриллюэна. Их значения наиболее просто определяются из анализа спектров отражения в области высоких энергий фотонов. Воспользовавшись данными по ультрафиолетовому отражению [9], получаем для (6H)- и (15R)-SiC $j=1, 2$ и одинаковые для обоих политипов значения энергий $E_1=6.7$ эВ и $E_2=9.6$ эВ. Параметры $G_{1,2}$ определяются интенсивностью соответствующих переходов и находились из результатов измерений $n(\hbar\omega)$.

Число эмпирических параметров в дисперсионном уравнении может быть уменьшено до одного, если представить частотную зависимость ε_2 в виде

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) = \frac{i\langle\varepsilon\rangle}{2\pi} [\eta(\hbar\omega - E_1) - \eta(\hbar\omega - E_2)], \quad (2)$$

где η — единичные функции (функции Хэвисайда), E_1 и E_2 — энергии, ограничивающие область фундаментальной полосы, а параметр

$$\langle\varepsilon\rangle = \int_0^\infty \varepsilon_2(\hbar\omega) d(\hbar\omega)/(E_2 - E_1)$$

и наиболее просто определяется эмпирически.

Отметим, что по сравнению с подстановкой в виде δ_0 -функций, использованной в [8] для кристаллов кубической симметрии, (2) физически более обоснована в случае α -SiC из-за более сложного по сравнению с кубическими кристаллами строения энергетических зон и менее отчетливой структуры в спектре $\varepsilon_2(\hbar\omega)$.

Подстановка (2) в соотношении Крамерса—Кронига приводит к

$$n^2(\hbar\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} = \frac{\langle\varepsilon\rangle}{\pi} \ln \frac{E_2^2 - (\hbar\omega)^2}{E_1^2 - (\hbar\omega)^2}. \quad (3)$$

Сравнение с экспериментом показывает, что оба соотношения описывают спектральную и температурную зависимости коэффициента пре-

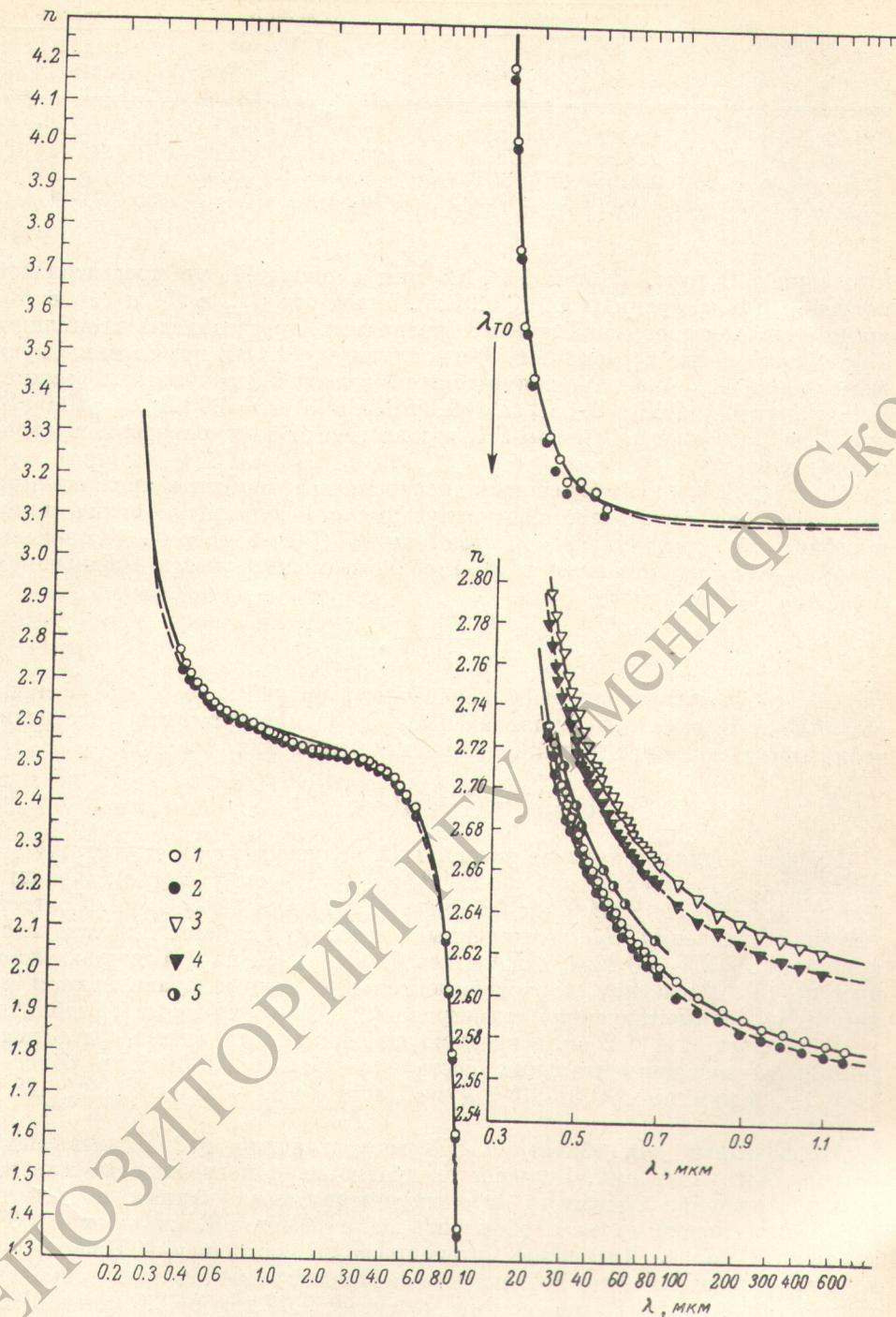


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента преломления света в карбиде кремния.

Сплошной линией показаны расчетные зависимости при $T=297$ К, штриховой — при $T=105$ К. Значки — эксперимент при различных T К: 1, 3, 5 — 297; 2, 4 — 105; 1, — SiC (6H) $E \perp c$; 3, 4 — SiC (6H), $E \parallel c$; 5 — β -SiC (данные [*]). На вставке в более крупном масштабе представлены результаты измерения методом призмы.

Параметр	α -SiC				β -SiC
	$T = 105 \text{ K}$		$T = 297 \text{ K}$		$T = 297 \text{ K}$
	$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \perp c$	$E \parallel c$	по данным работы [1]
$G_1, \text{ эВ}^2$	129.17	168.21	137.42	173.52	69.840
$G_2, \text{ эВ}^2$	242.26	178.99	226.62	172.01	342.74
$G_3 \cdot 10^2, \text{ эВ}^2$	3.057	3.170	3.063	3.195	3.148
$\langle \epsilon \rangle$	16.879	17.592	16.957	17.762	17.113

ломления SiC (рис. 1) при $\lambda < 1.2 \text{ мкм}$ с ошибкой, не превышающей погрешности измерений ($\Delta n \leq 0.0025$). Значения $G_{1,2}$ в (1) и $\langle \epsilon \rangle$ в (3), вычисленные методом наименьших квадратов, представлены в таблице. Так как изменение $E_{1,2}$ в (1) и в (3) на величину $\pm 0.1 \text{ эВ}$ при соответствующем выборе $G_{1,2}$ или $\langle \epsilon \rangle$ практически не влияло на результаты расчета, было принято в (1) $E_1 = 6.7 \text{ эВ}$, $E_2 = 9.6 \text{ эВ}$, а в (3) $E_1 = 6.0 \text{ эВ}$; $E_2 = 10.0 \text{ эВ}$, для β -SiC, а также 6H- и 15R-SiC независимо от температуры и поляризации света.

При $\lambda > 2.5 \text{ мкм}$ наблюдалась дисперсия коэффициента преломления, обусловленная взаимодействием излучения с поперечными оптическими колебаниями кристаллической решетки [TO (Γ)-фононом]. Изменение коэффициента преломления в этой области можно учесть добавлением в (1) или (3) слагаемого

$$\frac{G_3}{E_3^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (4)$$

где E_3 соответствует энергии поперечного оптического TO(Γ) фонона ($E_3 = \hbar\Omega_{TO}$). Параметр G_3 аналогичен $G_{1,2}$ в (1) и может быть рассчитан, если известны энергии длинноволновых оптических фононов

$$G_3 = [(\hbar\Omega_{LO})^2 - (\hbar\Omega_{TO})^2] \left(1 + \frac{G_1}{E_1^2} + \frac{G_2}{E_2^2} \right). \quad (5)$$

Представленные в таблице значения G_3 получены из (5) с учетом $\tilde{\nu}_{LO} = 972 \text{ см}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{TO} = 796 \text{ см}^{-1}$ для β -SiC [10] и $\tilde{\nu}_{LO} = 970 \text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$); 964 см^{-1} ($E \parallel c$); $\tilde{\nu}_{TO} = 797 \text{ см}^{-1}$ ($E \perp c$); 788 см^{-1} ($E \parallel c$) для 6H-SiC [11]. Соответствующие значения G_3 , вычисленные методом наименьших квадратов в области $\lambda = 2.5 - 50 \text{ мкм}$, отличались не более чем на 2% от рассчитанных по (5). Расчетные и экспериментальные данные сравниваются на рис. 1. Численные значения параметров в (1), (3) и (4) приведены в таблице.

В области $\lambda < 1.2 \text{ мкм}$ среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных составило $\Delta n \leq 0.225 \cdot 10^{-2}$, в области $\lambda = 1.2 - 5.4 \text{ мкм}$ $\Delta n \leq 0.81 \cdot 10^{-2}$, а в области $\lambda = 8.0 - 50 \text{ мкм}$ $\Delta n \leq 0.28 \times 10^{-1}$.

Приведенные для области $\lambda < 8 \text{ мкм}$ значения Δn не превышают погрешность измерений. Большое по сравнению с погрешностью измерений расхождение расчетных и экспериментальных данных в области $\lambda > 8 \text{ мкм}$ можно отчасти объяснить наличием в SiC сильных комбинационных полос. Численное интегрирование соотношений Крамерса—Кронига показывает, что добавка к коэффициенту преломления, обусловленная двухфононными процессами, достигает 0.01 при $\lambda = 8.5 \text{ мкм}$ и 0.004 при $\lambda = 12.5 \text{ мкм}$.

Во всем спектральном диапазоне различие коэффициентов преломления 6H- и 15R-SiC не превышало погрешности измерений, в связи с чем приведенные в таблице для α -SiC могут быть использованы для расчета коэффициента преломления света в обоих указанных политапах.

Следует подчеркнуть, что с такой точностью впервые удается представить спектральную зависимость коэффициента преломления SiC в широком диапазоне длин волн с использованием лишь двух (одного) эмпирических параметров, имеющих четкий физический смысл.

Из приведенных соотношений могут быть легко получены значения оптической ϵ_∞ и статической ϵ_0 диэлектрических проницаемостей (соответственно без учета и с учетом вклада колебаний решетки). Вычисленные значения составили для β -SiC при $T=297$ К: $\epsilon_\infty=6.583$, $\epsilon_0=9.82$, а для α -SiC (6H и 15R) при $T=297$ К: $\epsilon_\infty=6.520$ ($E \perp c$), 6.742 ($E \parallel c$); $\epsilon_0=9.66$ ($E \perp c$), 10.09 ($E \parallel c$) и при $T=105$ К: $\epsilon_\infty=6.509$ ($E \perp c$), 6.692 ($E \parallel c$), $\epsilon_0=9.64$ ($E \perp c$), 10.01 ($E \parallel c$).

Полученные значения диэлектрических проницаемостей хорошо соответствуют величинам, определенным ранее в [12] для комнатной температуры.

Влияние легирования

Сильное легирование карбида кремния как донорными, так и акцепторными примесями ($N_D, A \sim 0.77 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) не влияло в пределах погрешности измерений на коэффициент преломления в области $\lambda < 2.0$ мкм. Вместе с тем в [13] отмечается, что сильное легирование донорной примесью приводит к эффективному сдвигу края собственного поглощения на ~ 0.05 эВ в сторону меньших энергий фотонов. Отсутствие явлений, вызванных легированием, как в n -, так и в p -SiC указывает на пренебрежимо малый вклад непрямого перехода при пороговой энергии фотонов в коэффициент преломления и косвенно подтверждает справедливость принятого при выводе (1) и (3) предположения.

При $\lambda > 2$ мкм легирование азотом приводило к уменьшению коэффициента преломления по сравнению с высокоомным материалом.

Спектральная и температурная зависимость указанного изменения отвечала дисперсии на свободных носителях заряда. Вклад свободных носителей заряда в изменение действитель-

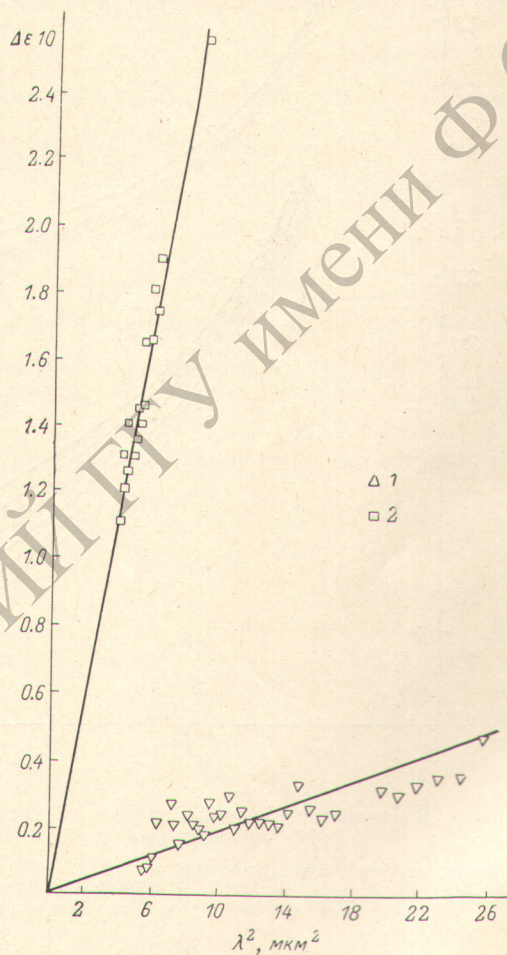


Рис. 2. Изменение диэлектрической проницаемости 6H-SiC ($E \perp c$) при легировании азотом до различных концентраций свободных носителей заряда.

$T=297$ К, $\tau = 0.63 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $2 - 0.77 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Сплошные линии — расчет по (6) в предположении $(\omega\tau)^2 \geq 1$; $m_n^* = 0.23m_0$.

ной части диэлектрической проницаемости кристалла может быть представлен как [14]

$$\Delta\epsilon = n^2 - n_0^2 = \frac{eN}{\epsilon_0 m^*} \frac{\tau^2}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (6)$$

где N — концентрация свободных носителей заряда; τ — время релаксации. Со стороны коротких волн от полосы остаточных лучей выполняется соотношение $(\omega\tau)^2 \gg 1$ и зависимость изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ от квадрата длины волны носит линейный характер.

Полученная экспериментально при $T=297$ К зависимость $\Delta\varepsilon=f(\lambda^2)$ для SiC (6H) n -типа электропроводности в пределах погрешности измерений совпадала с рассчитанной из (6) в предположении $(\omega\tau)^2 \gg 1$ (рис. 2). В p -SiC (6H), легированном до концентрации акцепторов $N_A=0.5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, а также при $T=105$ К в кристаллах как n -типа, так и p -типа электропроводности изменения диэлектрической проницаемости не наблюдалось.

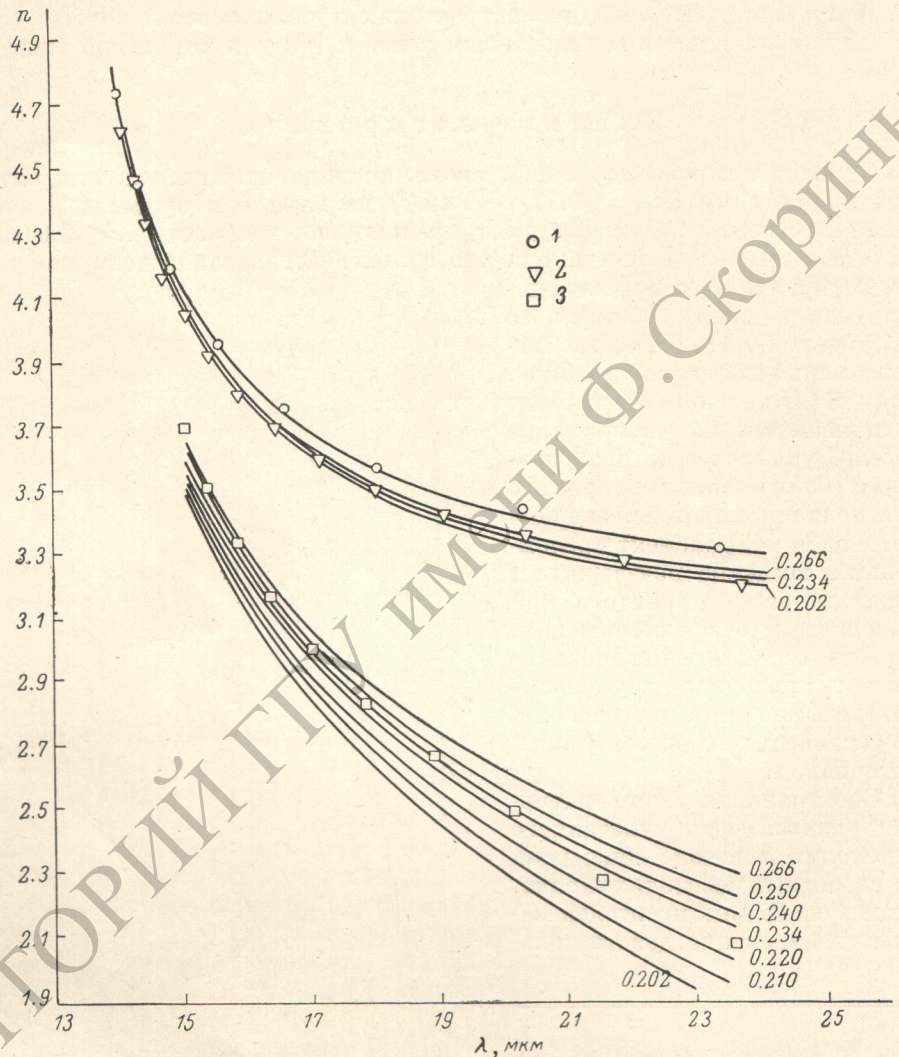


Рис. 3. Влияние легирования азотом на спектральную зависимость коэффициента преломления света в 6H-SiC ($E \perp c$).

Концентрация свободных носителей заряда ($T=297$ К): 1 — высокоомный ($\rho > 10$ ом·см); 2 — $0.63 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$; 3 — $0.77 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Сплошные кривые — расчет по (1), (4) и (6) при различных m_n^* . Численные значения m_n^*/m_0 приведены рядом с соответствующими кривыми.

В этих случаях концентрация свободных носителей заряда была по крайней мере ниже $0.5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. По углу наклона прямых на рис. 2 нами определена эффективная масса электронов в SiC (6H) m_n равна $(0.23 \pm 0.03) m_0$. Это значение совпадает с данными [16], полученными на основании измерений инфракрасного отражения от карбида кремния. Приводимые ранее различными авторами величины эффективных масс проводимости в SiC (6H) находятся в пределах от $m_n^*=1.4 m_0$ [15] до $m_n^*=-(0.23 \pm 0.02) m_0$ [16], и определение этой величины независимым способом представляет интерес.

На основании (6) может быть вычислено значение эффективной массы электронов также и по результатам измерения спектральной зависимости коэффициента преломления со стороны длинных волн от полосы остаточных лучей (рис. 3). Необходимая для расчета m_n^* в этом случае величина времени релаксации электронов оценивалась по подвижности электронов и составила $\tau=0.9 \cdot 10^{-14}$ с при $N=7.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³. На рис. 3 приведены результаты измерений и расчета из (6) спектральной зависимости коэффициента преломления за область остаточных лучей. При расчете величина m_n^* рассматривалась как параметр. Наилучшее совпадение результатов вычислений и эксперимента получено также при $m_n^*=(0.23 \pm 0.03) m_0$.

Литература

- [1] Н. С. Лешенюк, Л. Н. Орлов, С. С. Шевченко. Ж. прикл. спектр., 23, 1016, 1975.
- [2] N. W. Thibault. Am. Mineralogist, 29, 327, 1944.
- [3] W. J. Choyke, L. Patrick. J. Opt. Soc. Am., 58, 377, 1968.
- [4] P. T. B. Shaffer, R. G. Naum. J. Opt. Soc. Am., 59, 1498, 1968.
- [5] W. G. Spitzer, D. Kleinman, D. Walsh. Phys. Rev., 113, 127, 1959.
- [6] И. Г. Пичугин, Ю. М. Таиров, Д. А. Яськов. ПТЭ, № 4, 176, 1933.
- [7] G. B. Dubrovskii, A. A. Лернева, E. J. Radovanova. Phys. Stat. Sol., 57, 423, 1973.
- [8] А. Н. Пихтин, Д. А. Яськов. ФТТ, 9, 145, 1967.
- [9] B. E. Wheeler. Sol. St. Commun., 4, 173, 1966.
- [10] D. W. Feldman, J. H. Parker, Jr., W. J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., 173, 787, 963.
- [11] D. W. Feldman, J. H. Parker, Jr., W. J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., 170, 698, 1968.
- [12] L. Patrick, J. Choyke. Phys. Rev. B, 2, 2255, 1970.
- [13] А. Н. Пихтин, Д. А. Яськов. ФТТ, 12, 1597, 1970.
- [14] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. Полупроводниковая оптоэлектроника. «Мир», М., 1976.
- [15] Г. А. Ломакина. Автореф. канд. дисс., ИПАН СССР, Л., 1968.
- [16] М. А. Ильин, А. А. Кухарский, Е. П. Рашевская, В. К. Сугашнев. ФТТ, 13, 2478, 1971.

Поступило в Редакцию 1 октября 1976 г.
