

## 03 Оценки пирозлектрических коэффициентов нитридов алюминия и галлия

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 декабря 2021 г.  
В окончательной редакции 16 января 2022 г.  
Принята к публикации 22 января 2022 г.

Получено аналитическое выражение для пирозлектрического коэффициента  $p$  соединений со структурой вюрцита. Для монокристаллов AlN и GaN определены значения  $p$ , удовлетворительно согласующиеся с результатами расчетов из первых принципов. Обсуждается пирозлектрический эффект в однородных эпитаксиальных пленках и гетероструктурах.

**Ключевые слова:** пирозлектрический коэффициент, структура вюрцита, монокристалл, тонкая пленка, гетероструктура.

DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52329.248

1. Известный еще с античных времен пирозлектрический эффект [1] по-прежнему вызывает интерес исследователей [2–4]. Этот эффект состоит в зависимости спонтанной поляризации  $P_s$  от температуры  $T$  и характеризуется полным пирозлектрическим коэффициентом  $p(T) = (dP_s/dT)_\sigma$ , где  $\sigma$  — механическое напряжение, и предполагается, что вектор  $\mathbf{P}_s$  имеет только одну компоненту вдоль оси  $\hat{z}$ . Основы современной теории пирозлектричества были заложены Борном [5] и Сцигетти [6], сегодняшнее состояние теории отражено в статьях [7–9]. В соответствии с [5–9], имеем

$$p(T) = p_1(T) + p_2(T) = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)_\varepsilon + \sum_i \left(\frac{\partial P_s}{\partial \varepsilon_i}\right)_T \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T}\right)_\sigma, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — упругая деформация с компонентами  $\varepsilon_i$ . Слагаемое  $p_1(T)$  называют первичным пирозлектрическим коэффициентом (РС) при постоянной внешней деформации, когда объем и форма образца остаются постоянными („clamped-lattice“ pyroelectricity). Второе слагаемое в (1), называемое вторичным РС, отвечает постоянному напряжению и может быть рассчитано как  $p_2(T) = \sum d_{ijk} c_{jklm} \alpha_{lm}$ , где  $\mathbf{d}$ ,  $\mathbf{c}$  и  $\boldsymbol{\alpha}$  — тензоры пьезозлектрических напряжений, упругих постоянных и коэффициентов теплового расширения [4]. Если считать тензоры  $\mathbf{d}$ ,  $\mathbf{c}$  и  $\boldsymbol{\alpha}$  известными, то задача об определении РС сводится к расчету  $p_1(T)$ , который можно представить в виде суммы  $p_1^{(1)}(T)$  и  $p_1^{(2)}(T)$ , где первый член отвечает модели жестких точечных ионов, а второй член описывает перераспределение электронного заряда, вызванное колебаниями решетки [8,9]. В дальнейшем мы будем рассматривать только соединения типа  $A_N B_{8-N}$ , обладающие структурой вюрцита. Пренебрегая  $p_1^{(2)}(T)$ ,

согласно [8], получим

$$p_1(T) = \frac{4eZ^* u_T}{\sqrt{3} a^2}. \quad (2)$$

Здесь  $e$  — элементарный заряд,  $Z^*$  — эффективный поперечный заряд Борна,  $u_T = du/dT$ ,  $u$  — внутренняя деформация. Учтено также, что в идеальной структуре вюрцита  $u = 3/8$  и объем элементарной ячейки, содержащей 4 атома, равен  $\Omega = \sqrt{3} a^2 c/2$ , где  $a$  и  $c$  — постоянные решетки, ось  $c$  совпадает с осью  $\hat{z}$ . Воспользовавшись результатами работы [8], после ряда преобразований получим

$$u_T = \frac{4\gamma_{TO} C_V(T)}{3c^2 M \omega_{TO}^2}, \quad C_V(T) = k_B \sum_{qj} (\hbar \omega_{qj}/k_B T)^2 \exp(\hbar \omega_{qj}/k_B T) n_{qj}^2, \quad (3)$$

где  $\gamma_{TO} = -d \ln \omega_{TO}/d \ln u$  — постоянная Грюнайзена для поперечной оптической моды  $\omega_{TO} \equiv \omega_{TO}(0)$  при волновом векторе  $\mathbf{q} = 0$ ,  $C_V(T)$  — теплоемкость решетки при постоянном объеме,  $n_{qj} = [\exp(\hbar \omega_{qj}/k_B T) - 1]^{-1}$  — функция распределения Бозе–Эйнштейна,  $M$  — приведенная масса,  $k_B$  — постоянная Больцмана, индекс  $j$  нумерует ветви фононного спектра. Таким образом,  $p_1^{(1)}(T) \propto u_T(T) \propto C_V(T)$ , что отмечалось в [8–10].

2. Рассмотрим монокристаллы AlN и GaN и оценим параметры, входящие в выражения (2) и (3). Так как  $Z^* \propto \sqrt{\varepsilon_0 M (\omega_{LO}^2(0) - \omega_{TO}^2(0))}$  [11], где  $\varepsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость, то, воспользовавшись результатами работ [12] ( $\omega_{TO}(0) = 611 \text{ cm}^{-1}$  для AlN и  $532 \text{ cm}^{-1}$  для GaN) и [13] ( $\varepsilon_0 = 8.5$  для AlN и  $8.9$  для GaN) и учитывая, что для GaN рассчитанный из первых принципов заряд Борна  $Z^* = 2.2$  [8], для AlN получим  $Z^* = 2.4$  (в [14] для кубического AlN приводится

значение 2.36). Геометрические параметры элементарных ячеек приведены в [15–17]. Для оценки величины  $\gamma_{\text{ТО}}$  воспользуемся значениями постоянных Грюнрайзера  $\gamma_{\text{ТО}} = 0.92$  и  $0.87$  для AlN и GaN [18]. Функция  $C_V(T)$  для GaN, приведенная на рис. 1 работы [10], практически совпадает с аппроксимацией теплоемкости решетки при постоянном давлении  $C_P(T) = (35.6 + 9.32 \cdot 10^{-3}T)10^{-5}$  eV/K при  $298 < T(K) < 1773$  [13]. Для AlN  $C_P(T) = (47.8 + 3.48 \cdot 10^{-3}T)10^{-5}$  eV/K при  $300 < T(K) < 1800$  [13] (для полуколичественных оценок пренебрежем различием между  $C_V$  и  $C_P$ ). Используя найденные значения параметров, получим при комнатной температуре  $u_T = 1.8 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> для AlN и  $1.4 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> для GaN. Таким образом,  $u_T(\text{GaN})/u_T(\text{AlN}) \approx C_P(\text{GaN})/C_P(\text{AlN}) \approx 0.8$ . Отметим, что значения  $M\omega_{\text{ТО}}^2$  определяются силовыми константами, практически одинаковыми для AlN и GaN вследствие близости постоянных решетки  $a$  и  $c$ .

Подставляя найденные значения  $u_T$  в формулу (2), получим  $p_1^{(1)} = 1.4 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  для AlN и  $1.2 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  для GaN. С учетом сделанных приближений, полученные результаты вполне удовлетворительно согласуются с результатами расчетов из первых принципов:  $-p_1^{(1)} = 0.9$  и  $\sim 1.4 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  при  $T = 300$  K и  $1000$  K для AlN [10];  $-p_1^{(1)} \cong 1.8 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  при  $T = (300-1000)$  K для GaN [8] (символ  $\sim$  означает, что значения РС сняты с графиков). (Отрицательные значения, приписываемые традиционно коэффициентам  $p_1^{(1,2)}$ ,  $p_2$  и  $p$ , не следуют непосредственно из формул (1)–(4), а лишь указывают на то, что спонтанная поляризация  $P_s$  считается отрицательной. Дело в том, что дипольный момент межатомной связи, вытянутой вдоль оси  $c$ , направлен от аниона к катиону, т.е. в сторону, противоположную направлению оси  $c$ .) С другой стороны, несколько удивляет значительное количественное расхождение результатов работ [8] и [10]. Отметим также, что расчеты работы [9] показали, что для высоких температур вклад  $|p_1^{(2)}|$  в  $|p_1|$  в два раза превышает вклад  $|p_1^{(1)}|$  (результат, вызвавший удивление у авторов расчета).

Как уже отмечалось выше, РС  $p_2 = \sum d_{ijk}c_{jklm}\alpha_{lm}$ , откуда для структуры вюрцита имеем [10]:

$$p_2 = 2e_{31}\alpha_1 + e_{33}\alpha_3, \quad (4)$$

где  $e_{ij}$  — пьезоэлектрические константы [19],  $\alpha_i$  — коэффициенты анизотропного теплового расширения [18]. Зависимости  $p_2(T) \propto T$  представлены в [8,9] и [10] для GaN и AlN соответственно.

В работах [15–17] исследовалась спонтанная поляризация тройных соединений, образованных бинарными соединениями AlN, GaN и InN. Для AlN и GaN были получены значения  $P_s = -8.70 \cdot 10^{-2}$  C/m<sup>2</sup> и  $P_s = -3.73 \cdot 10^{-2}$  C/m<sup>2</sup> [15], так что для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$   $|P_s(x)| \propto x$ . Полученные нами результаты позволяют предположить, что РС  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  также являются линейными функциями состава.

3. До сих пор мы рассматривали монокристаллы, а сейчас обратимся к пирозлектрическим характеристикам более сложных структур, для чего, естественно, придется прибегать к дополнительным упрощениям. Начнем с тонких пленок, сформированных на массивных твердотельных подложках, для которых феноменологическая теория пирозлектрического эффекта была разработана в [20]. Согласно этой теории, РС тонкой пленки

$$\bar{p} = p_1 + \bar{p}_2, \quad \bar{p}_2 = p_2 + 2\bar{e}_{31}(\alpha_{\text{sub}} - \bar{\alpha}), \quad (5)$$

где  $\alpha_{\text{sub}}$  и  $\bar{\alpha}$  — коэффициенты теплового расширения подложки и тонкой пленки,  $\bar{e}_{31}$  — пьезоэлектрическая константа тонкой пленки. В работах [21,22], где рассматривались пленки AlN на кремниевой подложке, получены значения РС, равные соответственно  $\bar{p} = 4.8$  и  $6-8 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ . В [23] для соединения  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  найдено (в ед.  $\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ):  $\bar{p} = 5.46 + 15x$  для  $x < 0.35$ , причем  $\bar{p}$  не зависит от температуры в интервале  $20-80^\circ\text{C}$ . Таким образом, для тонких пленок РС положителен, так как для структур вюрцита  $e_{31} < 0$  [14,20],  $\alpha_{\text{Si}} < \alpha_{\text{AlN}}$  [18,24,25] и  $\bar{p} = p_1 + \bar{p}_2$ ,  $\bar{p}_2 = p_2 + 2\bar{e}_{31}(\alpha_{\text{sub}} - \bar{\alpha}) > |p|$ .

Обсудим теперь результаты работы [26], где исследовались диэлектрические и пирозлектрические свойства структур на основе соединений AlN и GaN, выращенных методом хлорид-гибридной эпитаксии на подложке SiC/(111)Si, и где получены высокие значения РС, лежащие в диапазоне  $(9-18) \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ , причем максимальное значение наблюдается для структуры AlN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N при отношении Al/N, равном 50.9/49.1.

По нашему мнению, в данном случае следует говорить об эффективном РС  $p_{\text{эф}}$ , так как области стехиометрического состава Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N представляют собой тонкие прослойки, расположенные внутри слоев Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. (При этом напрашивается аналогия с электропроводностью, когда вместо удельной проводимости, характеризующей однородный образец, приходится говорить о контактансе конкретной структуры.) В [26] такая структура рассматривается как композитный материал, содержащий гетеропереходы между областями с различными концентрациями алюминия и галлия. Следует отметить, что подобные, но химически однородные полосчатые структуры (сверхрешетки) были ранее обнаружены в эпитаксиальных пленках карбида кремния [27,28].

Задача о РС композита для сегнетоэлектриков рассматривалась в работе [29]. При этом эффективный РС композита выражался в виде функции РС и диэлектрических проницаемостей составляющих композит соединений и эффективной диэлектрической проницаемостью композита. Согласно такой схеме,  $p_{\text{эф}}(x) = x\bar{p}_{\text{AlN}} + (1-x)\bar{p}_{\text{GaN}}$ , где, как и выше, черта сверху относится к характеристике эпитаксиального слоя. Такое выражение, однако, не объясняет наличие  $p_{\text{эф}}^{\text{max}} = 18 \mu\text{C}/\text{m}^2$ . Более того, высокие значения РС невозможно описать исключительно влиянием подложки, используя выражение (5). Поэтому, вслед

за авторами работы [26], следует предположить, что основными объектами, определяющими величину РС, являются гетероконтакты. Роль спонтанной поляризации  $P_s$  гексагональных политипов  $NH-SiC$  в формировании энергетической диаграммы гетеропереходов  $3C-SiC/NH-SiC/3C-SiC$ , где кубический политип  $3C-SiC$  не обладает спонтанной поляризацией, рассматривалась в работе [30]. Для описания зонной диаграммы композита, построенного из обладающих спонтанной поляризацией гексагональных нитридов галлия и алюминия, в модели [30] требуется заменить  $P_s$  на разность  $P_s(AlN) - P_s(GaN)$ . При этом вариация  $T$  ведет к изменению зонной диаграммы, глубин квантовых ям на гетероконтактах и заселенности их квазиуровней. Задача, таким образом, становится достаточно сложной и самосогласованной. Для правильной постановки такой задачи и ее решения требуются, в первую очередь дополнительные экспериментальные исследования.

### Благодарности

Автор признателен А.А. Лебедеву и С.А. Кукушкину за полезные обсуждения.

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.B. Lang. *Phys. Today* **58**, 8, 31 (2005).
- [2] R.W. Whatmore. *Rep. Prog. Phys.* **49**, 12, 1335 (1986).
- [3] А.К. Таганцев. *УФН* **152**, 7, 423 (1987).
- [4] X. Li, S.-G. Lu, X.-Z. Chen, H. Gu, X. Qian, Q.M. Zhang. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1, 23 (2013).
- [5] M. Born. *Rev. Mod. Phys.* **17**, 2–3, 245 (1945).
- [6] B. Szigeti. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 22, 1532 (1975).
- [7] W.S. Yan, R. Zhang, Z.L. Xie, X.Q. Xiu, Y.D. Zheng, Z.G. Liu, S. Xu, Z.H. He. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 24, 242111 (2009).
- [8] J. Liu, M.V. Fernandez-Serra, P.B. Allen. *Phys. Rev. B* **93**, 8, 081205(R) (2016).
- [9] J. Liu, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 20, 207602 (2018).
- [10] W.S. Yan, R. Zhang, X.Q. Xiu, Z.L. Xie, P. Han, R.L. Jiang, S.L. Gu, Y. Shi, Y.D. Zheng. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 21, 212102 (2007).
- [11] R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **1**, 10, 4005 (1970).
- [12] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov. *Phys. Rev. B* **58**, 19, 12899 (1998).
- [13] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. *Properties of Advanced Semiconductor Materials*. Wiley, N.Y. (2001).
- [14] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*. Мир, М. (1983). Т. 1.
- [15] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, L.F. Eastman. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13, 3399 (2002).
- [16] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **51**, 6, 1161 (2009).
- [17] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **58**, 4, 630 (2016).
- [18] H. Iwanaga, A. Kunishige, S. Takeuchi. *J. Mater. Sci.* **35**, 10, 2451 (2000).
- [19] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **56**, 16, R10024 (1997).
- [20] J.D. Zook, S.T. Liu. *J. Appl. Phys.* **49**, 8, 4604 (1978).
- [21] M.-A. Dubois, P. Murali. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 20, 3032 (1999).
- [22] V. Fuflyigin, E. Salley, A. Osinsky, P. Norris. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 19, 3075 (2000).
- [23] N. Kurz, Y. Lu, L. Kirste, M. Reusch, A. Zukauskaitė, V. Lebedev, O. Ambacher. *Phys. Status Solidi A* **215**, 13, 1700831 (2018).
- [24] H. Tada, A.E. Kumpel, R.E. Lathrop, J.B. Slanina, P. Nieva, P. Zavracky, I.N. Miaoulis, P.Y. Wong. *J. Appl. Phys.* **87**, 9, 4189 (2000).
- [25] H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji. *Intern. J. Thermophys.* **25**, 1, 221 (2004).
- [26] А.В. Солнышкин, О.Н. Сергеева, О.А. Шустова, Ш.Ш. Шарофидинов, М.В. Старицын, Е.Ю. Каптелов, С.А. Кукушкин, И.П. Пронин. *Письма в ЖТФ* **47**, 9, 7 (2021).
- [27] А.А. Лебедев, М.В. Загорянская, С.Ю. Давыдов, Д.А. Кирилленко, С.П. Лебедев, Л.М. Сорокин, Д.Б. Шустов, М.П. Щеглов. *ФТП* **47**, 11, 1554 (2013).
- [28] А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов, Л.М. Сорокин, Л.В. Шахов. *Письма в ЖТФ* **41**, 23, 89 (2015).
- [29] B. Ploss, B. Ploss, F.G. Shin. *IEEE Trans. Dielectrics. Electrical Insulation* **13**, 5, 1170 (2006).
- [30] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **53**, 4, 814 (2011).

Редактор Е.В. Толстякова