

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 σ — 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 ε — упругая деформация с компонентами ε_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

$$u_T = \frac{4\gamma_{TO} C_V(T)}{3c^2 M \omega_{TO}^2},$$

$$C_V(T) = k_B \sum_{qj} (\hbar \omega_{qj}/k_B T)^2 \exp(\hbar \omega_{qj}/k_B T) n_{qj}^2, \quad (3)$$

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 ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, то, воспользовавшись результатами работ [12] ($\omega_{TO}(0) = 611 \text{ cm}^{-1}$ для AlN и 532 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⁻¹ для AlN и $1.4 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ 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], α_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/m² и $P_s = -3.73 \cdot 10^{-2}$ C/m² [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 пьезоэлектрическим 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 пьезоэлектрического 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 α_{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 $\bar{p} = p_1 + \bar{p}_2$, $\bar{p}_2 = p_2 + 2\bar{e}_{31}(\alpha_{\text{sub}} - \bar{\alpha}) > |p_1|$.

Обсудим теперь результаты работы [26], где исследовались диэлектрические и пьезоэлектрические 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_xGa_{1-x}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_{0.5}Ga_{0.5}N представляют собой тонкие прослойки, расположенные внутри слоев Al_xGa_{1-x}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. Кириленко, 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