

13,03

Воздействие синхротронного излучения на теплопроводность AlN

© Д.А. Чернодубов¹, Е.Н. Мохов², С.С. Нагалюк², А.В. Инюшкин¹

¹ НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Chernodubov_DA@nrcki.ru

Поступила в Редакцию 19 июля 2023 г.

В окончательной редакции 10 августа 2023 г.

Принята к публикации 15 августа 2023 г.

Исследовано влияние синхротронного излучения на теплопроводность монокристалла AlN в диапазоне температур от 5 до 410 К. Обнаружено, что в области промежуточных температур (20–70 К) величина теплопроводности уменьшается относительно необлученного образца на 11%, при этом в области высоких температур более 150 К эффект пренебрежимо мал. В рамках первопринципного подхода проведен расчет температурной зависимости теплопроводности кристалла AlN со структурой типа вюрцита. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными при температурах выше 200 К. Показано, что причиной подобного изменения величины теплопроводности и характера ее температурной зависимости может быть взаимодействие тепловых фононов с носителями заряда, связанными с легирующими дефектами в кристаллической решетке (в первую очередь, с комплексами примесных атомов кислорода и вакансий в подрешетке алюминия).

Ключевые слова: монокристалл, теплопроводность, нитрид алюминия, синхротронное излучение, первопринципные расчеты.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56336.159

1. Введение

Нитрид алюминия AlN имеет хорошие перспективы в современной электронике, поскольку его большая ширина запрещенной зоны 6.2 eV позволяет изготавливать на его основе высокоэффективные светодиодные устройства глубокого ультрафиолетового спектра, и его можно использовать в качестве подложки для эпитаксиального роста тонких пленок других полупроводниковых материалов за счет близких значений параметров решетки [1]. С помощью монокристаллов и тонких пленок AlN можно изготовить большой ряд микроэлектромеханических систем, таких как накопители энергии, объемные пленочные акустические резонаторы, датчики, детекторы, микрофоны, преобразователи связи в масштабе чипа [2]. Кроме того, недавно была показана возможность изготовления мемристоров на основе AlN с длительным временем хранения состояния [3], высокой скоростью переключения и энергоэффективностью [4], что позволяет рассматривать их для использования в нейроморфных вычислениях [5–7].

Одно из ключевых свойств AlN — это его высокая теплопроводность, достигающая при комнатной температуре 316 W/(m·K) в случае объемного монокристалла [8]. Как и в других широкозонных полупроводниках, основным носителем тепла в AlN выступают фононы, а вклад электронов в теплоперенос пренебрежимо мал практически во всем диапазоне температур. Основными процессами рассеяния фононов, влияющими на величину

теплопроводности кристалла, являются ангармонические процессы фонон-фононного рассеяния (нормальные и с перебросом квазиимпульса), рассеяние на границе кристалла, и на дефектах, как протяженных (таких, как дислокации), так и точечных, в том числе на изотопах химических элементов, составляющих соединение. Последнее пренебрежимо мало в случае AlN, поскольку алюминий моноизотопен, а в природной композиции изотопов азота содержание изотопа ¹⁴N составляет 99.636% и лишь 0.364% ¹⁵N.

Основными точечными дефектами в кристаллах AlN выступают примесные атомы O, C, Si и вакансии алюминия. Из первопринципного расчета найдено, что из вышеперечисленных дефектов наибольшее влияние на величину теплопереноса при относительно высоких температурах оказывают именно вакансии алюминия из-за привносимого ими наибольшего дефекта массы [9]. Так, наличие в кристалле вакансий алюминия в концентрации $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ приводит к уменьшению величины теплопроводности на почти 10% при 300 К. Похожая величина уменьшения теплопроводности относительно чистого образца (около 12%) была экспериментально показана для кристаллов с концентрацией примесных атомов кислорода равной $4.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [10], причем, поскольку кислород внедряется в нитрид алюминия в комплексе с вакансией алюминия, считается, что и в случае таких примесей основной причиной рассеяния фононов является наличие вакансий. Дислокации же, как правило, не являются значимым фактором для

величины теплопроводности широкозонных полупроводниковых кристаллов в целом. Так, было показано, что в случае GaN дислокации начинают влиять на величину теплопроводности только при очень большой их плотности (выше 10^{10} cm^{-2}) [11].

Вышеперечисленные типы рассеяния фононов основной вклад вносят при высоких температурах. В области низких температур теплопроводность почти идеального кристалла должна быть ограничена исключительно рассеянием на границе кристалла с поправкой на анизотропию упругих свойств кристалла, приводящую к возникновению анизотропии теплопроводности (фононной фокусировке). В случае AlN она может выражаться в разнице величин теплопроводности на приблизительно 20% для направлений в базальной плоскости и вдоль оси c [12]. При этом величина теплопроводности должна зависеть от температуры как T^3 . Такой зависимости не наблюдалось ни в одном из проведенных для объемных монокристаллов AlN низкотемпературных измерений [8,13,14]. Эксперименты достаточно сильно отличаются от теоретических расчетов — в температурной зависимости теплопроводности возникает асимметричный максимум, смещенный на температуры почти в два раза выше расчетной при уменьшении его величины, а при низких температурах степенная зависимость теплопроводности существенно слабее, чем ожидаемая кубическая.

Недавно авторами для объяснения характера температурной зависимости теплопроводности AlN был предложен механизм рассеяния на носителях заряда, связанных с примесными атомами [8]. Тот же механизм рассеяния оказывает значительное влияние на теплоперенос в области максимума теплопроводности и ниже в случае другого широкозонного полупроводника — алмаза [15]. Он заключается в том, что низкочастотные фононы взаимодействуют не с примесью самой по себе, а со связанным с ней носителем заряда посредством изменения энергии примесных уровней из-за деформации, возникающей при распространении фононов, то есть происходит виртуальный переход носителей между примесными уровнями; соответственно, величина этого рассеяния коррелирует не с общей концентрацией примесей, а с концентрацией определенным образом заряженных примесей. Величина такого рассеяния может на порядки величины превышать рассеяние на дефекте массы, вызванном точечной примесью. Для низкочастотных фононов с длиной волны, превышающей боровский радиус примесного центра, она зависит от частоты фонона ω примерно как ω^4 ; этим объясняется подавление теплопроводности слева от максимума. С другой стороны, для высокочастотных фононов при превышении пороговой частоты, когда длина волны фонона сравнивается с размером волновой функции связанного носителя, вклад этого рассеяния в теплоперенос резко падает, поэтому оно практически не влияет на величину теплопроводности при достаточно высоких температурах справа от максимума теплопроводности.

В результате рассеяние фононов на связанных с легирующими примесями носителях часто приводит к асимметрии пика теплопроводности — с подавлением теплопроводности при низких температурах. Подробное описание этого процесса рассеяния и определяющих его выражений приведено в статье [15] и дополнительных материалах к ней.

Для исследования процесса рассеяния на связанных носителях в настоящей работе нами было проведено облучение образца синхротронным излучением — известно, что в случае керамического AlN изменение зарядового состояния дефектов, связанных с вакансиями, под воздействием ультрафиолетового излучения приводит к уменьшению величины теплопроводности на 4% при температуре 295 К [16]. В нашем случае облучение привело к возбуждению связанных с дефектами носителей заряда и изменению характера температурной зависимости теплопроводности — в области температур около 100 К и ниже величина теплопроводности уменьшилась на 11%, при этом в области высоких температур эффект оказался пренебрежимо мал.

2. Методы

Для проведения облучения и измерений использовался тот же образец AlN₂, что был описан в [8]. Исходный монокристалл AlN с кристаллической решеткой типа вюрцита был выращен методом PVT в вольфрамовом тигле с графитовым нагревателем. В качестве зародыша использован специально изготовленный кристалл нитрида алюминия с ориентацией (0001)Si. Использовался коммерчески доступный порошок AlN высокой чистоты (ABC R GmbH (Германия), сорт A). Содержание примесей в исходном порошке было менее нескольких ppm. Порошок отжигался в вакууме при температуре 1600°C на протяжении 10 h, а затем в атмосфере азота при температуре 2150°C в течение 30 h для уменьшения концентрации примесей. Кристалл выращивался со скоростью около 50 $\mu\text{m/h}$ при температуре в диапазоне 1900–2000°C в атмосфере азота (N_2 чистоты 99.999% при давлении 250 Torr). Более подробно процесс роста кристалла описан в [17]. Для измерения теплопроводности из исходного кристалла был вырезан образец в форме параллелепипеда размером $6.6 \times 3.0 \times 0.63 \text{ mm}^3$.

Температурная зависимость теплопроводности была измерена методом продольного теплового потока. Тепловой поток при измерениях был направлен в базальной плоскости и, соответственно, была измерена величина теплопроводности в базальной плоскости. Подробное описание экспериментальной техники приведено в [18]. Экспериментальная ошибка при измерениях не превышает 3% в основном диапазоне измерений, но увеличивается в несколько раз вблизи температуры кипения жидкого гелия, а при 400 К достигает 4%.

По данным вторичной ионной масс-спектрометрии в образце присутствуют примесные атомы углерода,

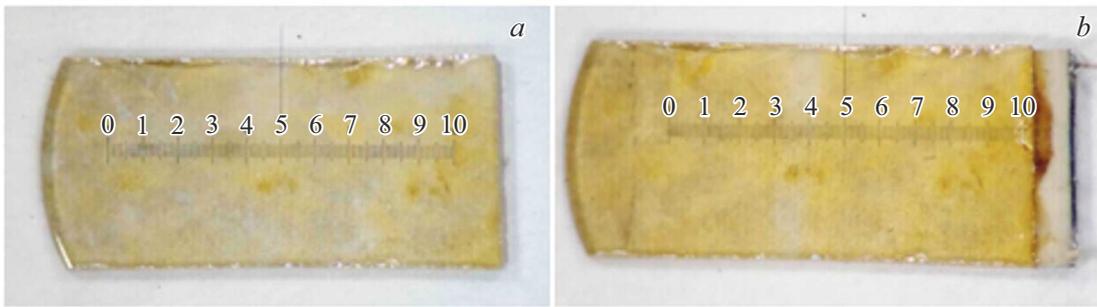


Рис. 1. Образец AlN₂ до и после облучения.

кислорода и кремния в концентрации $[C] \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[O] \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[Si] \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Концентрация парамагнитных дефектов в образце по данным СКВИД-магнитометрии лежит в диапазоне $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Измерения спектра комбинационного рассеяния света подтвердили, что при комнатной температуре концентрация свободных носителей заряда в них пренебрежимо мала, а деформация решетки из-за наличия дефектов и примесей незначительна.

Облучение образца синхротронным излучением производилось на „КИСИ-Курчатов“ („Большое накопительное кольцо Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения“). Критическая энергия синхротронного излучения — 7.1 eV, размер пучка — $5 \times 1 \text{ mm}^2$. Образец был закреплен на расстоянии 16 м от источника излучения (вывода из поворотного магнита) за тремя бериллиевыми фольгами толщиной 150 μm каждая, что позволило отрезать мягкую часть спектра с энергией ниже 3 keV. Фотографии образца до и после облучения показаны на рис. 1. Видно, что цвет кристалла изменился от бледно-желтого на ярко-желтый. Исходный бледно-желтый цвет кристалла может быть вызван вакансиями азота в парамагнитном нейтрально заряженном состоянии [19]. Предположительно, облучение повлияло на энергетическое состояние имеющихся в кристалле дефектов. По мере монтажа образца яркость его окраски уменьшалась, что мы связываем с обратимостью изменения зарядового состояния дефектов под воздействием видимого света. С момента облучения до охлаждения образца до криогенных температур прошло порядка 1 h.

Для проведения расчетов величины теплопроводности из первых принципов была использована программа ShengBTE [20]. В рамках этого подхода теплопроводность кристалла определяется как [21]:

$$\kappa_{\alpha\beta} = \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda,\alpha} v_{\lambda,\beta} \tau_{\lambda,\beta}, \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем фоновым модам $\lambda \equiv (\mathbf{q}, j)$ с волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией j ; C_{λ} — удельная (объемная) теплоемкость фоновой моды λ ; $v_{\lambda,\alpha}$ — групповая скорость моды λ вдоль

направления α в прямоугольной (декартовой) системе координат, τ_{λ} — время жизни моды λ . Расчет фонового спектра и времен релаксации фононов в трехфоновых процессах рассеяния проведен на сетке $26 \times 26 \times 14$ волновых векторов в зоне Бриллюэна. Для расчета были использованы силовые постоянные второго и третьего порядка, вычисленные с использованием суперъячейки $5 \times 5 \times 5$, из базы данных проекта AlmaBTE [22,23].

Далее величины теплопроводности определены при помощи решения транспортного уравнения Больцмана с учетом трехфоновых процессов рассеяния, рассеяния на примесных изотопах и граничного рассеяния. Скорости рассеяния во всех фоновых процессах суммируются в соответствии с правилом Маттиссена. Для расчета вклада граничного рассеяния была использована казимирова длина пробега, рассчитанная из геометрии образца, $l_C = 1.34 \text{ mm}$.

3. Результаты и обсуждение

Результат измерения температурной зависимости теплопроводности монокристалла AlN показан на рис. 2, образец после облучения обозначен как AlN2х. Качественный вид кривой соответствует характерному для широкозонных полупроводниковых материалов — при высоких температурах теплопроводность падает из-за растущего вклада фонон-фононного рассеяния, а при низких — из-за „вымерзания“ высокочастотных акустических фоновых мод при сохранении влияния рассеяния на поверхности кристалла. Видно, что облучение не сказалось на величине теплопроводности в области высоких температур более 150 K — разница измеренных величин теплопроводности образца до и после облучения лежит в пределах экспериментальной погрешности и составляет менее 2%. При этом величина максимума теплопроводности в результате облучения уменьшилась на почти 4%, а сам максимум сместился вверх по температуре с 67.5 на 70.5 K. Такое изменение в купе с асимметричностью максимума теплопроводности говорит об усилении дополнительного процесса фононного рассеяния в области низких температур. Ранее авторами [8] в качестве такого процесса рассеяния фононов

vskip1mm

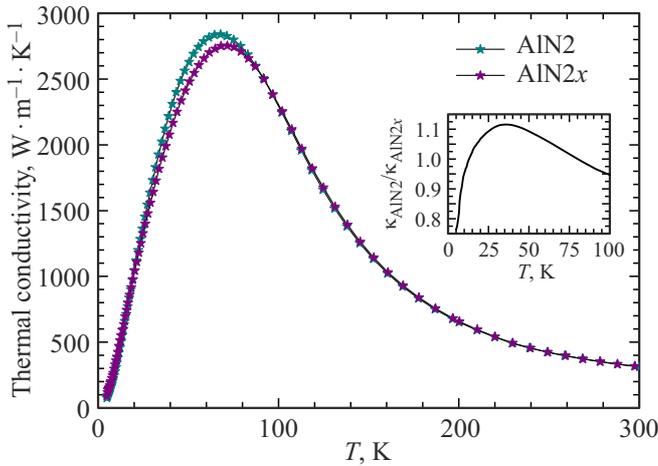


Рис. 2. Зависимость теплопроводности от температуры монокристалла нитрида алюминия до (AlN2) и после (AlN2x) облучения синхротронным излучением. На вставке показано отношение величин теплопроводности ниже 100 К.

в случае кристаллов AlN было предложено рассеяние на носителях заряда, связанных с примесными донорами/акцепторами. Как видно из эксперимента, максимальное влияние этого рассеяния выпадает на температуру 35 К, как показано на вставке рис. 2. Это согласуется с предыдущими работами по исследованию низкотемпературной зависимости теплопроводности AlN: в [8], исходя из величины борковского радиуса донора в AlN в 15 Å, была получена оценка температуры максимального влияния рассеяния на связанных носителях заряда в 22 К, и в том же диапазоне 20–30 К находится „провал“ в величине теплопроводности сильнолегированного кислородом образца AlN R162 [10].

Для дополнительного понимания природы рассеяния на связанных носителях был проведен первопринципный расчет величины теплопроводности монокристалла AlN, поскольку в настоящее время недоступны бездефектные кристаллы AlN, на которых можно было бы провести измерения теплопроводности и экспериментально определить вклад этого рассеяния. При этом показано, что результаты расчетов из первых принципов очень хорошо согласуются с экспериментальными измерениями, и их можно использовать в качестве „эталонных“ для почти идеального кристалла [24]. Результат расчета в сравнении с экспериментальными данными показан на рис. 3. При 300 К экспериментальная величина теплопроводности составляет 316 W/(m·K), а расчетная — 343 W/(m·K). Такое отличие в пределах 10%, скорее всего, обусловлено рассеянием фононов на точечных дефектах, для исследуемого кристалла находящихся в достаточно большой концентрации. В пользу этого также свидетельствует то обстоятельство, что наклон кривой теплопроводности в области высоких температур практически не изменился относительно рассчитанной

для идеального кристалла. Основное отличие кривых наблюдается в диапазоне температур вблизи максимума теплопроводности — величина теплопроводности отличается на порядок в эксперименте и расчете, хотя для расчета использована геометрия кристалла, на котором проведены измерения, а, как правило, при низких температурах определяющую роль играет граничное рассеяние. Видно, что отличие расчетной теплопроводности от измеренной в исходном состоянии подобно отличию температурной зависимости теплопроводности образца до и после облучения, а именно максимум смещается вниз и вправо. Эффект фоновой фокусировки, не учтенный в расчете из первых принципов, не может объяснить столь значительную разницу между расчетом и экспериментом при низких температурах, поскольку его величина для AlN в направлении базальной плоскости не превышает 8% [12]. К этому приводит рассеяние на связанных носителях. В исходном кристалле присутствуют различные дефекты (доноры и акцепторы) в разном зарядовом состоянии, часть из них заряжена положительно, а часть — отрицательно, при этом их суммарный заряд равен нулю. Облучение меняет распределение заряда между этими центрами, изменяя содержание заряженных и нейтральных центров, увеличивая долю отрицательно заряженных дефектов. Вследствие этого могла уменьшиться эффективность рассеяния при низких температурах, что привело к росту величины теплопроводности в диапазоне температур 5–20 К, но возросла эффективность рассеяния вблизи максимума теплопроводности. Похожий эффект ранее наблюдался в случае монокристаллического германия, легированно-

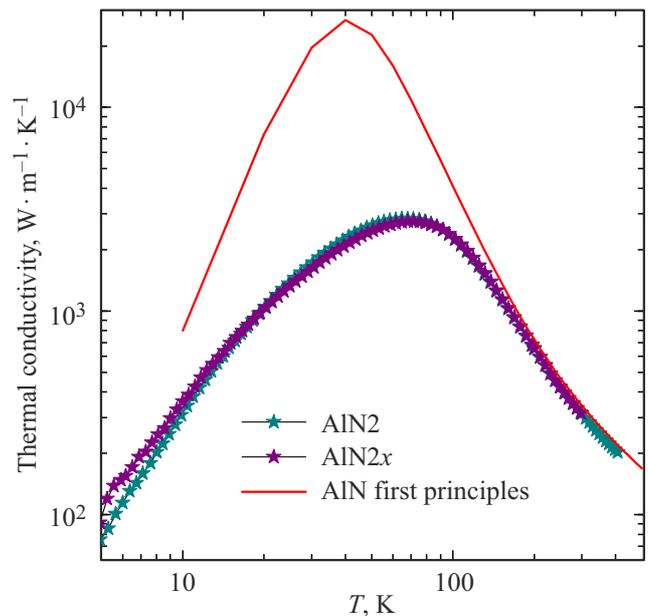


Рис. 3. Зависимость теплопроводности от температуры кристалла AlN. Сплошной красной линией показаны результаты расчета из первых принципов, точками — экспериментальные данные.

го сурьмой и сурьмой с галлием (скомпенсированно-го) [25]. Воздействие такой пары легирующих примесей на температурную зависимость теплопроводности Ge подобно наблюдаемому воздействию облучения на теплопроводность AlN. Образец, в котором помимо доноров (сурьмы) есть и акцепторы (галлий), обладает более высокой теплопроводностью вблизи максимума, но сниженной в диапазоне температур ниже максимума. Поскольку основными дефектами в AlN являются комплексы примесного кислорода с вакансиями алюминия, можно сделать вывод, что изменение энергетического состояния связанных с ними носителей заряда привело к наблюдаемому изменению теплопроводности, и рассеяние на этих дефектах играет определяющую роль в температурной зависимости теплопроводности AlN при температурах вблизи и ниже максимума теплопроводности.

4. Заключение

Проведены измерения температурной зависимости теплопроводности образца AlN до и после облучения синхротронным излучением в широком диапазоне температур от 5 до 400 К. Показано, что в результате изменения состояния связанных с легирующими дефектами носителей заряда меняется величина рассеяния тепловых фононов, что приводит к значительному изменению величины и поведения теплопроводности в области максимума теплопроводности, а именно к смещению максимума теплопроводности в сторону высоких температур и уменьшению его величины. В области низких температур зависимость теплопроводности отклоняется от кубической, при этом в области высоких температур никаких изменений не наблюдается. В совокупности с проведенным расчетом из первых принципов эти данные показывают роль рассеяния фононов на носителях заряда, связанных с легирующими дефектами (предположительно, в случае AlN таким дефектом является комплекс примесного кислорода с вакансией алюминия). Полученные данные позволяют уточнить существующие модели теплопереноса в широкозонных кристаллах и могут быть использованы для моделирования теплового поведения устройств на основе AlN.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.В. Рогачеву (НИЦ „Курчатовский институт“) за помощь в проведении эксперимента с использованием синхротронного излучения и А.Н. Талденкову (НИЦ „Курчатовский институт“) за проведение измерений намагниченности образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-1357 с

использованием оборудования УНУ „КИСИ“. Е.Н. Мохов и С.С. Нагальюк благодарят за поддержку Физико-технический институт им. Иоффе РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Yu, G. Liu, G. Wang, C. Chen, M. Xu, H. Zhou, T. Wang, J. Yu, G. Zhao, L. Zhang. *J. Mater. Chem. C* **9**, 1852 (2021).
- [2] R.M. Pinto, V. Gund, R.A. Dias, K. Nagaraja, K. Vinayakumar. *J. Microelectromechanical Sys.* **31**, 500 (2022).
- [3] Y. Guo, W. Hu, C. Zhang, Y. Peng, Y. Guo. *J. Phys. D* **53**, 195101 (2020).
- [4] B.J. Choi, A.C. Torrezan, J.P. Strachan, P. Kotula, A. Lohn, M.J. Marinella, Z. Li, R.S. Williams, J.J. Yang. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 5290 (2016).
- [5] A.A. Minnekhanov, B.S. Shvetsov, A.V. Emelyanov, K.Y. Chernoglazov, E.V. Kukueva, A.A. Nesmelov, Y.V. Grishchenko, M.L. Zhanavskina, V.V. Rylkov, V.A. Demin. *J. Phys. D* **54**, 484002 (2021).
- [6] Б.С. Швецов, А.В. Емельянов, А.А. Миннеханов, К.Э. Никируй, А.А. Несмелов, М.Н. Мартышов, В.В. Рыльков, В.А. Демин. *Рос. нанотехнологии* **14**, 85 (2019).
- [7] K.E. Nikiruy, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, A.V. Sitnikov, A.A. Minnekhanov, V.V. Rylkov, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk. *AIP Adv.* **9**, 065116 (2019).
- [8] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, D.A. Chernodubov, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, V.G. Ralchenko, A.A. Khomich. *J. Appl. Phys.* **127**, 205109 (2020).
- [9] R.L. Xu, M. Munoz Rojo, S. Islam, A. Sood, B. Vareskic, A. Katre, N. Mingo, K.E. Goodson, H.G. Xing, D. Jena, E. Pop. *J. Appl. Phys.* **126**, 185105 (2019).
- [10] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R. Pohl, J. Vandersande. *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 641 (1987).
- [11] J. Zou, D. Kotchetkov, A.A. Balandin, D.I. Florescu, F.H. Pollak. *J. Appl. Phys.* **92**, 2534 (2002).
- [12] D.A. Chernodubov, A.V. Inyushkin. *Phys. Lett. A* **384**, 126120 (2020).
- [13] G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Morelli, J.A. Freitas Jr. *J. Cryst. Growth* **246**, 287 (2002).
- [14] R. Rounds, B. Sarkar, A. Klump, C. Hartmann, T. Nagashima, R. Kirste, A. Franke, M. Bickermann, Y. Kumagai, Z. Sitar, R. Collazo. *Appl. Phys. Express* **11**, 071001 (2018).
- [15] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.G. Ralchenko, G. Shu, B. Dai, A.P. Bolshakov, A.A. Khomich, E.E. Ashkinazi, K.N. Boldyrev, A.V. Khomich, J. Han, V.I. Konov, J. Zhu. *J. Appl. Phys.* **133**, 025102 (2023).
- [16] J.H. Harris, R.C. Enck, R.A. Youngman. *Phys. Rev. B* **47**, 5428 (1993).
- [17] E.N. Mokhov, A.A. Wolfson. In: *Single Crystals of Electronic Materials. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* / Ed. R. Fornari. Woodhead Publishing (2019). Ch. 12. P. 401.
- [18] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, A.V. Koliadin, A.N. Katrusha. *Phys. Rev. B* **97**, 144305 (2018).

- [19] V.A. Soltamov, I.V. Ilyin, A.A. Soltamova, D.O. Tolmachev, N.G. Romanov, A.S. Gurin, V.A. Khramtsov, E.N. Mokhov, Y.N. Makarov, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, P.G. Baranov. Appl. Magn. Res. **44**, 1139 (2013).
- [20] W. Li, J. Carrete, N.A. Katcho, N. Mingo. Comput. Phys. Commun. **185**, 1747 (2014).
- [21] N.K. Ravichandran, D. Broido. Phys. Rev. B **98**, 085205 (2018).
- [22] J. Carrete, B. Vermeersch, A. Katre, A. van Roekeghem, T. Wang, G.K.H. Madsen, N. Mingo. Comput. Phys. Commun. **220**, 351 (2017).
- [23] <https://almabte.bitbucket.io/database/>
- [24] L. Lindsay, C. Hua, X.L. Ruan, S. Lee. Mater. Today Phys. **7**, 106 (2018).
- [25] J.F. Goff, N. Pearlman. Phys. Rev. **140** (6A), A2151 (1965).

Редактор Т.Н. Василевская