

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
"КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ"

*На правах рукописи*



Чернодубов Даниил Андреевич

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НИТРИДА ГАЛЛИЯ  
И СТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Инюшкин Александр Васильевич

Москва  
2021

## Оглавление

	Стр.
Введение . . . . .	4
<b>1. Теплопроводность нитридов галлия и алюминия.</b>	
<b>Литературный обзор.</b> . . . . .	9
1.1 Модель теплопроводности Каллуэя . . . . .	10
1.2 Теплопроводность GaN . . . . .	14
1.3 Теплопроводность AlN и сплава AlGaN . . . . .	24
1.4 Характеризация AlN и GaN. Типичные примеси и дефекты . . . .	27
1.4.1 Спектр фотолюминесценции . . . . .	28
1.4.2 Комбинационное рассеяние света в AlN и GaN . . . . .	29
1.4.3 Магнитные свойства дефектов в GaN и AlN . . . . .	30
1.5 Заключение . . . . .	32
<b>2. Методы измерения теплопроводности</b> . . . . .	33
2.1 Метод продольного теплового потока . . . . .	33
2.2 Метод 3-омега . . . . .	36
<b>3. Особенности теплопереноса в гетероструктурах на основе нитрида галлия</b> . . . . .	46
3.1 Теплоперенос в гетероструктуре $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ . . . . .	46
3.2 Теплопроводность тонкопленочных $Al_xGa_{1-x}N$ и GaN . . . . .	47
3.3 Теплопроводность AlGaN в рамках модели виртуального кристалла . . . . .	51
3.4 Моделирование теплопереноса в гетероструктуре GaN/AlGaN с целью определения ее оптимальных размеров . . . . .	55
3.5 Выводы по главе . . . . .	56
<b>4. Фононная фокусировка в теплопроводности гексагональных политипов полупроводниковых кристаллов</b> . . . . .	57
4.1 Эффект фононной фокусировки . . . . .	58
4.2 Скорость звука в кристаллах . . . . .	62

4.3	Особенности поверхности групповой скорости . . . . .	64
4.4	Учет эффекта фононной фокусировки в теплопроводности . . . . .	68
4.5	Вычисление теплопроводности кристаллов . . . . .	70
4.5.1	Образец с круглым сечением . . . . .	70
4.5.2	Образец с прямоугольным сечением . . . . .	75
4.6	Выводы по главе . . . . .	78
<b>5.</b>	<b>Теплопроводность объемных кристаллов нитридов</b>	
	<b>алюминия и галлия . . . . .</b>	<b>79</b>
5.1	Теплопроводность монокристаллов AlN . . . . .	79
5.2	Температурная зависимость теплопроводности монокристаллического GaN . . . . .	88
5.3	Выводы по главе . . . . .	95
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>97</b>
	<b>Благодарности . . . . .</b>	<b>99</b>
	<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>100</b>
	<b>Список рисунков . . . . .</b>	<b>114</b>
	<b>Список таблиц . . . . .</b>	<b>118</b>

Полупроводниковые нитриды металлов III группы, такие как GaN, AlN, InN, в последнее время являются одними из основных интенсивно исследуемых материалов для силовой, опто- и сверхвысокочастотной электроники, а также предлагаются к применению в качестве рабочих сред квантовых вычислителей. Из-за продолжающегося увеличения плотности размещения элементов на кристалле увеличивается плотность выделяемой тепловой мощности, что приводит к сильному локальному перегреву в областях малого размера. Перегрев негативно сказывается на рабочих характеристиках устройств, уменьшая максимальную мощность, максимальную рабочую частоту и срок службы. Поэтому изучение процессов, ограничивающих теплопроводность нитридных материалов и их структур, крайне важно для улучшения производительности устройств на их основе. Проведение точных измерений теплопроводности кристаллов и анализ полученных результатов с использованием различных теоретических подходов, в том числе первопринципных расчетов, позволит решить актуальные проблемы фундаментального характера, связанные с недостаточно исследованной структурой дефектов кристаллической решетки, в том числе легирующих примесей, в нитридных полупроводниках. Это позволит также целенаправленно подбирать легирующие примеси для достижения наилучших характеристик приборов.

**Целью** данной работы является проведение исследования теплопроводности монокристаллов GaN и AlN как в виде объемных кристаллов, так и тонкопленочных структур, в том числе гетероструктур на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Создать установку для проведения измерений теплопроводности пластин и тонких пленок методом «3-омега» в автоматическом режиме;
2. Исследовать влияние фононной фокусировки на теплопроводность гексагональных кристаллов GaN и AlN со структурой типа вюрцита, а также близких им полупроводников InN и SiC, в режиме граничного рассеяния фононов;

3. Определить экспериментально теплопроводность тонких пленок GaN и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  в составе гетероструктур на подложке из монокристаллического сапфира и смоделировать теплоперенос в такой структуре;
4. Точно измерить величину теплопроводности объемных кристаллов GaN и AlN в широком диапазоне температур от 5 до 410 К.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Теплопроводность гексагональных кристаллов GaN, AlN, InN, SiC в режиме граничного рассеяния анизотропна: уменьшена вдоль главных кристаллографических осей, но увеличена в направлении примерно  $45^\circ$  к оси  $c$  из-за эффекта фононной фокусировки. Впервые определены численные значения анизотропии для вкладов в теплопроводность поперечных и продольных фононов и суммарной величины теплопроводности.
2. Рассеяние фононов на носителях заряда, связанных с примесными атомами углерода, кислорода и кремния в концентрации порядка  $10^{18}\text{--}10^{19}\text{ см}^{-3}$ , оказывает существенное влияние на температурную зависимость теплопроводности в нитридах алюминия и галлия.
3. Измеренные в настоящей работе данные являются наиболее точными (с погрешностью абсолютных значений менее 3%) из опубликованных и близки к истинной теплопроводности совершенных кристаллов GaN и AlN при температурах выше 100–150 К.
4. Набор буферных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с разной атомной долей алюминия ( $0 \leq x \leq 1$ ) с точки зрения теплопереноса эквивалентен одному слою той же толщины со средневзвешенным значением содержания алюминия, что подтверждается результатами измерений температурной зависимости теплопроводности при помощи метода «3-омега».

**Научная новизна:**

1. Впервые разработана методика измерения теплопроводности объемных образцов и тонких пленок в автоматическом режиме при изменении температуры, основанная на «3-омега» методе. Проведены измерения теплопроводности монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах от 295 К до 330 К.
2. Уточнены особенности теплопереноса в гетероструктурах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  на сапфире. Показано, что в контексте тепловых

- свойств набор буферных слоев нитрида алюминия-галлия с разной атомной долей алюминия эквивалентен одному слою той же толщины со средневзвешенным значением содержания алюминия.
3. Впервые рассчитана величина эффекта фононной фокусировки в гексагональных поли типах кристаллов нитрида галлия, нитрида алюминия, нитрида индия и карбида кремния, и ее влияние на их теплопроводность в режиме граничного рассеяния. Показано, что из-за фононной фокусировки величина теплопроводности анизотропна, при этом она уменьшается в направлении оси  $a$  и перпендикулярно ей и растет в направлении примерно  $45^\circ$  к оси  $c$ . Поперечные фононные моды T1 и T2 вносят наибольший вклад в теплопроводность, причем поведение моды T2 в основном определяет анизотропию теплопроводности кристаллов. Найдено, что в направлении примерно  $60^\circ$  к оси  $c$  значение теплопроводности не отличается от изотропного значения во всех исследованных гексагональных кристаллах. Показано, что в AlN анизотропия теплопроводности меньше, поскольку в поверхности групповой скорости отсутствует общая для других изученных кристаллов особенность — ребро возврата.
  4. Полученные в результате точных измерений большие величины теплопроводности монокристаллов нитрида алюминия в широком температурном диапазоне позволили впервые обнаружить особенности температурной зависимости теплопроводности, обусловленные рассеянием фононов на связанных с легирующими примесями носителях заряда. Показано, что в исследуемых кристаллах AlN температурная зависимость теплопроводности практически полностью определяется трехфононными процессами рассеяния при температурах от 150 до 410 К.
  5. Получены самые точные данные для теплопроводности монокристалла нитрида галлия в широком температурном интервале. Найдено, что в относительно чистом кристалле GaN (содержание примесей менее  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) величина теплопроводности при температурах ниже 5.5 К более, чем на 90% определяется диффузным рассеянием фононов на границах образца. В этом режиме величины теплопроводности GaN в направлениях вдоль и перпендикулярно базальной плоскости различаются менее, чем на 1%.

6. В случае кристалла GaN с ненулевой концентрацией примесей ангармонические трехфононные процессы рассеяния играют главную роль в диапазоне температур от 100 до 200 К. Выше 200 К с ростом температуры возрастает роль рассеяния фононов в фонон-фононных процессах более высокого порядка.

**Научная и практическая значимость:** Создана установка для измерения теплопроводности методом «3-омега» большого спектра материалов в широком диапазоне температур в автоматическом режиме. Создано программное обеспечение для расчета фононной теплопроводности гексагональных кристаллов в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки. Уточнены процессы фононного рассеяния в кристаллах нитрида галлия и нитрида алюминия, что способствует решению проблемы улучшения тепловых свойств создаваемых на их основе устройств. Предложены оптимальные размеры гетероструктуры  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  на сапфире с целью обеспечения минимальной величины теплового сопротивления такой структуры.

**Степень достоверности** полученных в диссертационной работе результатов измерений с использованием методов продольного теплового потока и 3-омега обоснована хорошим совпадением с данными других экспериментов и результатами теоретических расчетов теплопроводности нитридов галлия и алюминия как в виде объемных кристаллов, так и в составе гетероструктур. Кроме того, результаты измерений теплопроводности других хорошо изученных материалов (монокристаллов кремния, сапфира) с помощью использованных экспериментальных методик отлично совпадают рекомендованными в справочной литературе величинами. Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы непротиворечивы и согласуются с фундаментальными физическими принципами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих международных и всероссийских конференциях: IV ежегодном Всероссийском молодёжном научном форуме «Open Science» (г. Гатчина, 2017), 60-ой, 61-ой, 62-ой Всероссийских научных конференциях МФТИ (г. Москва, 2017, 2018, 2019), 10-й Юбилейной Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (г. Москва, 2019), XIV Российской конференции по физике полупроводников (г. Новосибирск, 2019), Пятом междисциплинарном науч-

ном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2019).

**Личный вклад.** Основная экспериментальная работа выполнена диссертантом самостоятельно. Автором создана компьютерная программа для расчета величины теплопроводности полупроводниковых кристаллов с гексагональной структурой в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки. Он принял участие в исследовании теплопроводности объемных монокристаллов нитрида галлия и нитрида алюминия и их характеристики. Автор принял непосредственное активное участие в наладке, запуске и апробации системы для измерения теплопроводности тонкопленочных структур «3-омега» методом. Им были самостоятельно проведены измерения теплопроводности слоев гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  на сапфире, выполнен анализ полученных данных в рамках модели виртуального кристалла, и смоделирован теплоперенос в такой структуре. Диссертант активно участвовал в планировании исследований, подготовке научных докладов и написании статей, а также доложил результаты исследований по теме диссертации на ряде конференций.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 12 печатных изданиях, 5 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК [1–5], 7 — в тезисах докладов. Кроме того, по результатам работы получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ:

Чернодубов Д.А., Инюшкин А.В. Программа для ЭВМ «Вычисление фононной теплопроводности гексагональных материалов в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки» // Свидетельство № 2020663492; заявл. 15.10.2020; опубл. 28.10.2020.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 119 страниц с 25 рисунками и 10 таблицами. Список литературы содержит 143 наименования.

## 1. Теплопроводность нитридов галлия и алюминия. Литературный обзор.

Полупроводниковые III-нитридные материалы, такие как нитриды галлия, индия и алюминия, являются одними из основных материалов для изготовления элементов опто- и сверхвысокочастотной электроники. В частности, на их основе создаются перспективные транзисторы с высокой подвижностью электронов и светодиоды широкого диапазона цветов. Большой диапазон ширины запрещенных зон в этих материалах (от порядка 1 эВ в случае InN до более 6 эВ в случае AlN) позволяет, сочетая их и их сплавы друг с другом, создавать устройства с широким набором свойств.

При этом одной из основных проблем современной электроники, в силу продолжающегося увеличения плотности размещения элементов на чипе и, соответственно, увеличения плотности выделяемой тепловой мощности, является необходимость обеспечения отвода тепла от устройства. При этом важно учитывать то, что нагрев происходит не равномерно, а локально, в так называемых «горячих точках». Перегрев устройств приводит к ухудшению их производительности и уменьшению срока их службы.

Именно поэтому тепловые свойства нитрида галлия, особенно его теплопроводность, играют ключевую роль в характеристиках элементов на его основе, при этом величина теплопроводности весьма чувствительна как к размерам кристалла (за счет граничного рассеяния фононов), так и к различным дефектам (за счет рассеяния фононов на них). Высокоточные измерения и тщательные исследования влияния различных свойств материала на величину теплопроводности — одна из основных задач прикладного материаловедения, решение которой необходимо для улучшения производительности электронных элементов.

В настоящей главе даны краткие сведения о теплопроводности полупроводниковых материалов и влиянии на ее величину и температурную зависимость различных процессов фононного рассеяния. Изложены известные результаты исследований теплопроводности кристаллов нитрида галлия и нитрида алюминия и особенности их характеристики.

## 1.1 Модель теплопроводности Каллуэя

Теплопроводность  $\kappa$  — характеристика материала, которая определяет его способность проводить тепло и определяется законом Фурье:

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T, \quad (1.1)$$

где  $\vec{q}$  — плотность потока тепла, а  $T$  — температура.

Известно, что основными носителями тепла в твердых телах являются электроны и фононы [6]. В случае полупроводниковых материалов, в том числе широкозонного нитрида галлия, вклад электронов в теплоперенос по сравнению с фононами пренебрежимо мал, поэтому в дальнейшем тексте работы будет рассматриваться исключительно фононный механизм теплопереноса.

Фононы, в свою очередь, принято делить на два типа — акустические и оптические. Хотя оптические фононы и обладают как правило большей частотой  $\omega$ , и, соответственно, большей энергией, их групповая скорость много меньше групповой скорости акустических фононов, то есть их вклад в теплопроводность пренебрежимо мал. В силу этого для описания фононной теплопроводности полупроводников при комнатной температуре и ниже нее как правило используется модель Дебая, в которой учтены только акустические моды, причем им приписан линейный закон дисперсии.

Если бы фононы не меняли свой импульс при движении в кристалле, то его теплопроводность была бы бесконечна. Соответственно, величина теплопроводности обусловлена резистивными процессами, т.е. теми, которые изменяют импульс фононов. При этом даже в идеальном кристалле величина теплопроводности конечна, поскольку для фононов не выполняется классический закон сохранения импульса и общий импульс фононной системы может измениться даже при исключительно фонон-фононных взаимодействиях, обусловленных ангармонизмом динамики кристаллической решетки. Таким образом, принято делить процессы фонон-фононного рассеяния на нормальные (N-процессы) и с перебросом (U-процессы) в зависимости от их влияния на суммарный импульс фононов. Хотя N-процессы сами по себе не влияют на теплопроводность, они перераспределяют энергию между различными фононными модами, которые в

свою очередь имеют разную вероятность резистивно рассеяться в иных процессах фононного рассеяния.

Резистивные процессы, помимо процессов фонон-фононного взаимодействия с перебросом, включают в себя рассеяние на границах кристалла, на дефектах массы (в том числе изотопах), на дефектах объема, на дислокациях, примесях и носителях заряда, как свободных, так и связанных с примесями. Суммарная скорость релаксации в резистивных процессах определяется как  $\tau_R^{-1} = \sum \tau_i^{-1}$ , где  $i$  - соответствующий резистивный процесс рассеяния, то есть скорости релаксации резистивных процессов рассеяния аддитивны (правило Матиссена).

Каллуэем [7] была предложена наиболее успешная модель теплопроводности, учитывающая как вклад резистивных процессов в теплопроводность, так и влияние на нее нормальных фонон-фононных процессов. В ее рамках теплопроводность вычисляется как:

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2, \quad (1.2)$$

где

$$\kappa_1 = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_C x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.3)$$

и

$$\kappa_2 = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \frac{(\int_0^{\Theta/T} (\tau_C/\tau_N) x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx)^2}{\int_0^{\Theta/T} (\tau_C/\tau_N \tau_R) x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx}, \quad (1.4)$$

где  $v$  - скорость фононов,  $\Theta$  - температура Дебая,  $x$  - стандартная замена  $x = \hbar\omega/k_B T$ . Комбинированное время релаксации  $\tau_C^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}$ .

Как правило, для описания теплопроводности «грязных» материалов и тонких пленок, то есть в случаях, когда время релаксации в процессах нормального рассеяния много больше суммарного времени релаксации резистивных процессов, членом  $\kappa_2$  можно пренебречь [6]. В случае же почти идеального объемного кристалла влияние нормальных процессов на теплопроводность может быть весьма значительным в широком интервале температур.

Кратко рассмотрим процессы фононного рассеяния и вид скоростей релаксации фононов, используемых для его описания. Начнем рассмотрение с про-

цессов фонон-фононного взаимодействия. Скорость рассеяния для нормальных процессов в общем случае выглядят как

$$\tau_N^{-1} = B_N \omega^m T^n. \quad (1.5)$$

Как правило, значения постоянных  $B_N$ ,  $(m, n)$  выбираются из наилучшего приближения экспериментальных данных и могут отличаться для разных кристаллов и температурных диапазонов. Так, в случае чистого монокристаллического алмаза оптимально значение  $(m, n) = (1, 4)$  [8]. Также используются и пары коэффициентов  $(2, 3)$  [9],  $(1, 3)$  [10],  $(2, 1)$  и  $(1, 1)$  [11], причем иногда поведение теплопроводности в диапазонах низких и высоких температур лучше описывается разными коэффициентами. Кроме того, в рамках некоторых моделей значение коэффициентов предполагается свойством моды и выбирается разным для продольных и поперечных фононов.

В случае U-процессов в выражение для скорости рассеяния при низких температурах добавляется экспоненциальный множитель:

$$\tau_U^{-1} = B_U \omega^p T^r e^{-\Theta/bT}. \quad (1.6)$$

Значения коэффициентов  $p, r, b$  выбираются так же, как и в случае нормальных процессов. В качестве значения постоянной  $B_U$ , как правило, выбирается предложенное Клеменсом значение  $\hbar\gamma^2/Mv^2\Theta$  [12], где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена, а  $M$  — средняя масса атома.

Скорость рассеяния фононов на границе кристалла (или зерна в случае поликристалла) не зависит от частоты фонона и равна

$$\tau_B^{-1} = v/L, \quad (1.7)$$

где  $L$  — характерный размер кристалла. Следует отметить, что конечный размер кристалла в одном из направлений влияет на теплопроводность в других направлениях. Кроме того, рассеяние на границе зависит и от шероховатости поверхности. Если характер рассеяния фононов на границе кристалла не чисто диффузный, то низкотемпературное поведение теплопроводности будет отклоняться от ожидаемой кубической зависимости и для учета его времени релаксации придется вводить дополнительные параметры [13].

Скорость рассеяния длинноволновых фононов на точечных (размером много меньше длины волны фонона) дефектах массы описывается выражением:

$$\tau_{PD}^{-1} = \frac{V_0 \omega^4}{4\pi v^3} \sum_i f_i \left( \frac{M - M_i}{M} \right)^2, \quad (1.8)$$

где  $V_0$  — объем, приходящийся на один атом, а  $f_i$  — доля атомов с массой  $M_i$ . Аналогичные выражения можно записать и для дефектов объема и упругих постоянных. Как видно, скорость рассеяния сильно зависит от частоты фонона как  $\omega^4$  (подобно закону Рэлея для рассеяния света) и не зависит от температуры. В роли точечных дефектов с точки зрения фононного рассеяния могут выступать не только дефекты кристаллической решетки, такие как примесные атомы замещения или вакансии, но и изотопы атомов решетки кристалла.

Если же размер дефекта сравним с длиной волны фонона либо большее нее, то рассеяние на нем не будет пропорционально  $\omega^4$ . Так, одно из рассмотрений рассеяния фононов на дислокациях полагает скорости релаксации пропорциональными  $\omega^3$  для рассеяния на ядре дислокаций и  $\omega$  для рассеяния на полях статических напряжений вокруг винтовых и краевых дислокаций [12].

Помимо дефектов кристаллической решетки, к рассеянию фононов приводят и электроны, причем как свободные, так и связанные. Выражение для рассеяния фононов на свободных электронах предложено Займаном [14]. В случае примесей, обладающих характерной энергией возбуждения порядка энергии низкочастотных фононов (например, свободного вращения примесных ионов [15] или расщепления основного состояния мелких доноров из-за долино-орбитального взаимодействия) в температурной зависимости теплопроводности можно наблюдать резкий провал, вызванный резонансным рассеянием, пропорциональным

$$\frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2},$$

где  $\omega_0$  - резонансная частота, соответствующая энергии возбуждения примесей в кристалле. Как правило, она составляет порядка единиц мЭв.

## 1.2 Теплопроводность GaN

Теплопроводность полупроводников определяется совокупностью вкладов всех существующих в кристалле процессов рассеяния. Каким же образом разные процессы влияют на теплопроводность GaN? Как мы увидим далее, однозначный ответ на этот вопрос пока не получен.

Первые данные по температурной зависимости теплопроводности нитрида галлия были опубликованы Сичелом и Панковым в 1977 году [16]. Методом продольного теплового потока была измерена теплопроводность кристалла GaN в форме бруска с прямоугольным сечением с размерами  $5 \times 2.65 \times 0.31$  мм<sup>3</sup> в диапазоне температур 25—360 К. Полученное при комнатной температуре значение теплопроводности составило  $130 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . При этом ожидаемое на тот момент теоретическое значение теплопроводности составляло  $170 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Авторы работы объяснили такое расхождение наличием поликристаллических зерен и сравнительно высокой концентрацией примесей (более  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Как мы увидим далее, теплопроводность монокристаллического GaN значительно превышает эти значения, хотя значение концентрации примесных атомов остается близким к этому даже в результате улучшений методик роста. Несмотря на это, работа Сичела и Панкова оставалась фактически единственной работой по теплопроводности GaN вплоть до нового тысячелетия, когда прогресс в синтезе этого материала позволил создавать кристаллы высокого качества, что подстегнуло всесторонние исследования его свойств с перспективой применения в электронике. Проведен ряд измерений теплопроводности GaN как в виде тонких пленок GaN методами тепловой микроскопии [17], «3-омега» [11; 18; 19] и терморелефлектанса [20—23], так и объемных образцов методом «3-омега» [24; 25] и более точным методом продольного теплового потока [26—28]. Эти экспериментальные данные послужили мотивом для исследования свойств GaN при помощи аналитических моделей [9; 29—32] и использованы для верификации результатов первопринципных вычислений [33; 34].

Поведение теплопроводности GaN при низких температурах пока изучено слабо. Поскольку все методики, за исключением продольного теплового потока, работают с большой погрешностью в области низких температур, подобные измерения проведены исключительно с его использованием [26—28]. В этих из-

мерениях использовались образцы с малой площадью сечения,  $3 \times 0.2$  мм<sup>2</sup> в работе [26] и  $3 \times 0.05$  мм<sup>2</sup> в работе [27], что могло сказаться на полученной в этих экспериментах ошибке и увеличило величину граничного рассеяния фононов в образцах. При этом, поскольку при низких температурах процессы фононного рассеяния, отличные от граничного, становятся незначительными и слабо влияют на величину теплопроводности, именно такие экспериментальные данные могли бы позволить судить о характере граничного рассеяния фононов в этих образцах.

Как правило, в больших объемных кристаллах влияние граничного рассеяния остается доминирующим только при низких температурах. Совершенно иначе дело обстоит в тонких пленках толщиной порядка сотен нанометров или даже микрон — в них граничное рассеяние может внести значительный вклад в величину теплопроводности даже при комнатной температуре и выше [17; 18; 20; 21; 24], а ведь в современных электронных компонентах GaN используется как раз в виде тонких пленок. Как и можно ожидать, с уменьшением толщины увеличивается величина граничного рассеяния фононов, и при толщине порядка одного микрона величина теплопроводности достигает половины величины теплопроводности объемного кристалла при комнатной температуре [20]. Более того, при толщинах пленок менее 150 нм вклад в теплоперенос начинает вносить баллистический пролет фононов [21]. При этом определение вклада граничного рассеяния в величину теплопроводности тонких пленок осложнено тем, что при большей толщине кристалла GaN уменьшается плотность дислокаций [35], то есть напрямую вычленив влияние граничного рассеяния из величин теплопроводности пленок разной толщины нельзя.

Одновременный учет этих вкладов при помощи анализа теплопроводности в рамках модели Каллуэя без учета нормальных процессов фонон-фононного рассеяния показывает, что в пленках GaN толщиной около 4–5 микрон при комнатной температуре из всех процессов фононного рассеяния основной вклад в теплопроводность вносит граничное рассеяние [20]. Экспериментально проще отделить эти два вклада, измерив величину теплопроводности при различных плотностях дислокаций при постоянном вкладе граничного рассеяния. Это можно сделать, вырастив кристаллы достаточно большой (сотни микрон и более), но разной толщины, тогда вкладом граничного рассеяния при комнатной температуре можно будет пренебречь, а плотность дислокаций будет

разной. Такой подход, использованный в работе [24], где методом 3-омега измерена теплопроводность образцов толщиной 200, 370, 1400 и 2000 микрон при высоких температурах, показывает, что дислокации начинают влиять на величину теплопроводности при комнатной температуре только при превышении пороговой плотности дислокаций  $\sigma_D$ . В упомянутой выше работе она найдена равной  $5 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ . При увеличении плотности дислокаций теплопроводность обратно пропорциональна ее десятичному логарифму.

Кроме того, можно получить пленки GaN одной толщины, но с разной плотностью дислокаций — либо используя разные методы роста (но тогда будет различной величина концентрации примесей в образцах), либо вырастив пленки на разных подложках, тогда разным будет отличие между постоянными решетки GaN и материалов подложек, и, соответственно, и концентрация дефектов. В частности, подобное было проделано в работе [23], где на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Si были выращены пленки GaN близких толщин (4.5 и 5 микрон соответственно), но с отличной на порядок величиной плотности дислокаций, равной  $2.4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$  и  $1.1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$  соответственно. В результате анализа в рамках модифицированной модели Клеменса авторами была предложена еще большая величина пороговой плотности дислокаций  $\sigma_D = 1.5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ , ниже которой дислокации при комнатной температуре не оказывают влияния на теплоперенос в GaN.

Что касается поведения теплопроводности GaN при высоких температурах, имеющиеся данные тоже несколько противоречивы. Так, в таблице 1 указаны физические свойства GaN, и в их числе степенной показатель  $\epsilon$  (при высоких температурах  $\kappa(T) \propto T^{-\epsilon}$ ). Видно, что в разных экспериментах он сильно отличается; какие же процессы фононного рассеяния к этому приводят?

Таблица 1 — Физические свойства GaN: величина теплопроводности при температуре 300 К, показатель степенной зависимости теплопроводности от температуры при высоких температурах  $\epsilon$ , температура Дебая  $\Theta_D$ , кубический корень объема, приходящегося на один атом  $\delta$ , постоянная Грюнайзена  $\gamma$ , скорости поперечных  $v_T$  и продольной мод  $v_L$  (средние скорости вдоль оси  $v_{\perp}$  и перпендикулярно ей  $v_{\parallel}$  в случае статьи [26]), средняя скорость фононов  $v_{avg}$  (усредненная по всем фононным модам по правилу Матиссена).

Ref.	[16]	[26]	[27]	[29](1)	[29](2)	[18]	[24]	[31]	[9]	[32]
$\kappa(300 \text{ K})(\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1})$	130	227	220			125	230			
$\epsilon$	-0.76	-1.22	-1.43	-1		-0.67	-1.43	-1.43		
$\Theta_D(\text{К})$		650	400	1058	1058	600		365	301(T),434(L)	912
$\delta(10^{-8} \text{ см})$		2.252		2.252	2.252					
$M_{av}$ (а.е.м.)		41.863				41.86				
$\gamma$		0.87 (iso)		0.74	0.74	0.5		1.35	1.1(T),0.7(L)	0.9
$v_L(v_{\perp})(10^5 \text{ см/с})$		5.56		6.56	8.04	7.96				6.9
$v_T(v_{\parallel})(10^5 \text{ см/с})$		5.51		2.68	4.13	4.13,6.15				5.02
$v_{avg}(10^5 \text{ см/с})$				3.338	4.929	5.7		5.1		

Прежде всего, обратим внимание на процессы фонон-фононного рассеяния. Стоит отметить, что нитрид галлия входит в число полупроводниковых материалов с высокой теплопроводностью (см. рис. 1.1). Поскольку атомные массы атомов Ga и N достаточно малы, а силы связи между ними достаточно жесткие, групповые скорости фононов в GaN высокие. При этом весь фононный спектр в GaN сдвинут в область более высоких частот, что, в свою очередь, приводит к уменьшению заселенности всех фононных мод и уменьшает фазовое пространство процессов трехфононного рассеяния, тем самым уменьшая их интенсивность и вклад процессов фонон-фононного рассеяния в теплопроводность [36].

Кроме того, отличие атомных масс Ga и N почти в пять раз приводит к очень широкой «запрещенной зоне» между акустическими и оптическими фононами в GaN. Как уже говорилось ранее, прямой вклад оптических фононов в теплопроводность мал из-за небольшой величины их групповой скорости. Но широкая «запрещенная зона» дополнительно уменьшает вероятность фонон-фононного рассеяния (по той же причине, уменьшая доступное для него фазовое пространство).

Таким образом, поскольку трехфононные процессы фонон-фононного рассеяния в GaN не очень интенсивны, определяющим для теплопроводности при высоких температурах являются другие процессы рассеяния, в частности, рассеяние на изотопах. В то время как природный азот почти полностью (на 99,64%) состоит из изотопа  $^{14}\text{N}$ , стабильные изотопы  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  в природном галлии составляют 60.11% и 39.89% соответственно. Таким образом, даже в чистом кристалле GaN с полным отсутствием таких дефектов решетки, как дислокации, вакансии и примесные атомы, но с природным изотопическим составом, существует очень мощный источник фононного рассеяния. Расчеты из первых принципов показывают, что теплопроводность обогащенного по одному из изотопов галлия GaN была бы выше более чем на 60%. Предыдущие аналитические модели, основываясь на первых измерениях теплопроводности GaN, предсказывали меньшую величину изотопического эффекта в пределах 15% [9; 26].

Недавнее измерение величины теплопроводности тонкой пленки  $^{71}\text{GaN}$  при помощи терморелефлектанса показало величину изотопического эффекта 20% [22]. Возможно, на результат этого эксперимента повлияло рассеяние на других дефектах, в том числе граничное (в эксперименте использовалась плен-

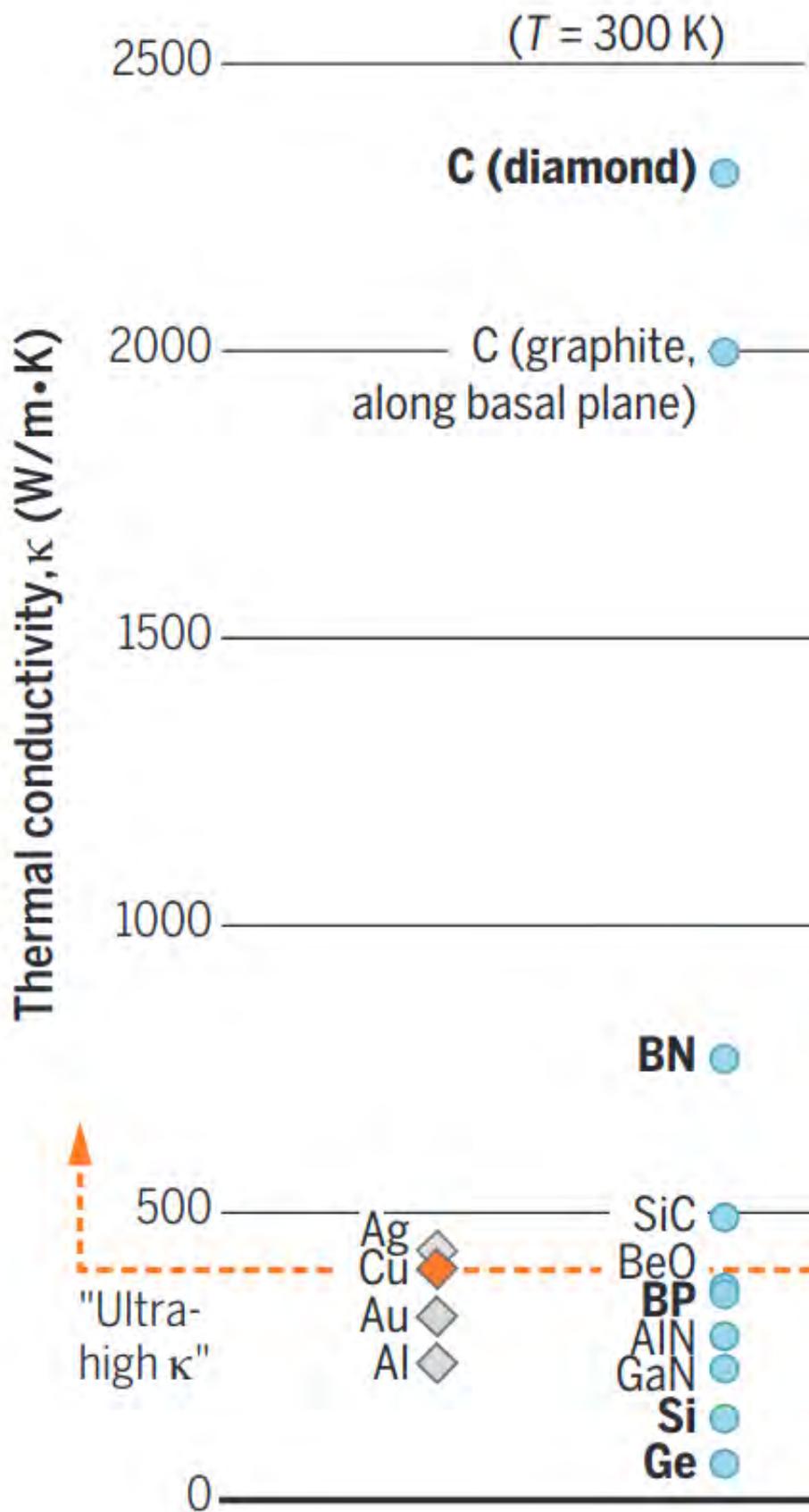


Рисунок 1.1 — Теплопроводности различных металлов и полупроводников при температуре 300 К из работы [37].

ка толщиной 8 микрон). Иное объяснение может заключаться во влиянии процессов фонон-фононного рассеяния более высокого порядка, например, процессов четырехфононного рассеяния.

Остальные высокотемпературные процессы фононного рассеяния связаны с вакансиями и примесными атомами. Одной из самых частых примесей в GaN является кислород в азотной позиции  $O_N$ , который как правило выступает в роли мелкого донора. Вместе с тем, внедряясь в атомную решетку, он может связываться с вакансиями галлия во время роста кристалла и удерживать их в составе комплексов. Таким образом, атомы примесного кислорода вызывают дополнительное рассеяние фононов не только на себе, но и на привнесенных ими электронах и на вакансиях галлия. В первых экспериментальных работах по теплопроводности GaN [17] утверждалось, что именно рассеяние на свободных носителях заряда вносит основной вклад в его теплопроводность при комнатной температуре. Однако, в тонких пленках  $n$ -типа, легированных кремнием для достижения концентраций свободных носителей заряда в диапазоне  $10^{16}$ — $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  явной зависимости величины теплопроводности от концентрации свободных носителей заряда не наблюдается [20], хотя при более высоком уровне легирования примесными атомами кремния они не только начинают давать вклад в рассеяние фононов, но и позволяют возникнуть в GaN электронной компоненте теплопроводности [11]. При создании же проводимости  $p$ -типа ионами Mg теплопроводность достаточно резко падает [20], впрочем, не из-за рассеяния на свободных дырках, а из-за большого рассеяния, возникающего вследствие замещения галлия магнием (его атомная масса почти в 3 раза меньше). Интересно то, что все же рассеяние на  $Mg_{Ga}$  слабее, чем на вакансии галлия [34]. Экспериментально показано, что в случае совместного допирования GaN магнием и кислородом теплопроводность кристалла оказывается выше, чем в случае наличия исключительно примесного кислорода, даже при в 5 раз большей общей концентрации примесей [19]! Это происходит как раз из-за того, что возникшие в решетке из-за присутствия примесного кислорода дополнительные вакансии замещаются магнием, который рассеивает фононы слабее вакансии.

На данный момент самым близким к первопринципной расчетной зависимости теплопроводности является измерение теплопроводности прямоугольного образца GaN сечением  $3 \times 0.2$   $\text{мм}^2$ , проведенное Слэком и др. [26]. Этот образец отличается очень низкой концентрацией примесей  $[O] = 2.1 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$

и  $[\text{Si}] = 3.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и показал наибольшее значение в максимуме (около  $3400 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при  $28 \text{ К}$ ) из всех экспериментов. Известен эксперимент [28] с большим измеренным значением теплопроводности при комнатной температуре в  $269 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при в два раза большей концентрации примесей. Авторы работы объясняют это ренормализацией упругих постоянных кристалла вследствие спонтанной пьезоэлектрической поляризации. Однако это объяснение не получило поддержки в других работах. Кроме того, ими сделан вывод о том, что при такой концентрации примесного кислорода рассеяние фононов на свободных носителях заряда пренебрежимо мало, а при ее увеличении в два раза приводит к уменьшению величины теплопроводности на 10% при комнатной температуре.

В целом, нами были рассмотрены основные механизмы фононного рассеяния, влияющие на теплопроводность кристалла GaN. Помимо вышеперечисленных, также в случае GaN эпизодически упоминался механизм фононного резонанса [25] и обсуждалось уменьшение теплопроводности в силу Фрелиховского электрон-фононного спаривания [38]. К первому мы вернемся далее, при обсуждении полученных в работе экспериментальных результатов, второй механизм не столь интересен в силу необходимости больших концентраций носителей заряда для его реализации. Еще одним интересным вопросом является анизотропия теплопроводности GaN. Кристалл GaN со структурой вюрцита принадлежит гексагональной сингонии. Симметричный тензор теплопроводности второго ранга такого кристалла имеет, вообще говоря, две разных компоненты - вдоль гексагональной (базальной) плоскости (продольная компонента) и в направлении гексагональной оси (поперечная компонента). Различные модели [26; 33] показывают, что значения продольной и поперечной компонент тензора теплопроводности отличаются друг от друга очень мало — около 1%.

Используемые в литературе выражения времен релаксации в фонон-фононных процессах сведены в таблицу 2, а выражения для остальных резистивных процессов — в таблицу 3. В статье [27] приведены значения коэффициентов в тепловом сопротивлении процессов рассеяния для образца с самой высокой теплопроводностью (номер 1). В работе [30] указаны только времена релаксации, использованные в модели Каллуэя (не в модели Холланда). Статья с громоздким выражением для фонон-фононного рассеяния Сриваставы [32] не включена в таблицы, формы других резистивных членов похожи на имеющие-

Таблица 2 — Используемые в литературе выражения для скорости рассеяния в фонон-фононных процессах в GaN.

Ref.	U-процессы	N-процессы
[29]	$2\gamma^2 \frac{k_B T}{\mu V_0} \frac{\omega^2}{\omega_D}$	
[9]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/3T}$ $B_U = \frac{\hbar \gamma^2}{M v^2 \Theta}$	$B_N^L \omega^2 T^3; B_N^T \omega T^4$ $B_N^L = \frac{k_B^3 \gamma^2 V}{M \hbar^2 v^5}; B_N^T = \frac{k_B^4 \gamma^2 V}{M \hbar^3 v^5}$
[27]	$W_U = 0.0025 e^{-\Theta/3T}$	
[18]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/3T}$	
[30]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/3T}$	$B_N^L \omega^2 T^3; B_N^T \omega T^4$
[31]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/2.5T}$	
[19]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/3T}$ $B_U^L = 6.8392 \times 10^{-20} \text{sK}^{-1}$ $B_U^T = 1.7988 \times 10^{-19} \text{sK}^{-1}$	$B_N^L \omega^2 T^3; B_N^T \omega T^4$ $B_N^L = 1.2041 \times 10^{24} \text{sK}^{-3}$ $B_N^T = 2.0544 \times 10^{-12} \text{K}^{-4}$
[28]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/2.5T}$	
[20]	$0.99 \times 10^{-19} \omega^2 T e^{-221/T}$	
[21]	$6.5 \times 10^{-20} \omega^2 T e^{-86/T}$	
[11]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/3T}$	$B_N^L \omega^2 T^3; B_N^T \omega T^4$ — HT $B_N^L \omega^2 T; B_N^T \omega T$ — LT
[25]	$B_U \omega^2 T e^{-\Theta/2T}$	$0.2 B_N^L \omega^2 T^3; 0.2 B_N^T \omega T^4$

ся в таблице, а форма для скорости рассеяния на свободных носителях заряда использована в статье [28].

Таблица 3 – Используемые в литературе выражения для резистивных процессов в GaN.  $\tau_{DC}^{-1}$  – скорость рассеяния на ядре дислокаций,  $\tau_S^{-1}$  – скорость рассеяния на винтовых дислокациях,  $\tau_E^{-1}$  – скорость рассеяния на краевых дислокациях,  $\tau_I^{-1}$  – скорость рассеяния на изотопах.  $L_E$  – эффективная длина свободного пробега из [13].

Ref.	Граница	Точечные дефекты	Дислокации	Свободные носители
[29]		$\frac{V_0\Gamma\omega^4}{4\pi v^3}$ $\Gamma = \sum_i f_i \left( \left(1 - \frac{M_i}{M_{av}}\right)^2 + 2\left(6.4\gamma\left(1 - \frac{R_i}{R_{av}}\right)\right)^2 \right)$	$\tau_{DC}^{-1} = \eta N_D \frac{V_0^{4/3}}{v^2} \omega^3$ $\tau_S^{-1} = \frac{2^{3/2}}{3^{7/2}} \eta N_D^S b_S^2 \gamma^2 \omega$ $\tau_E^{-1} = \frac{2^{3/2}}{3^{7/2}} \eta N_D^E b_E^2 \gamma^2 \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{24} \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \left( 1 + \sqrt{2} \left( \frac{v_L}{v_T} \right)^2 \right)^2 \right)$	
[9]	$v/L$	$\tau_I = \frac{V k_B^4 \Gamma}{4\pi \hbar^4 v^3} x^4 T^4$ , $\Gamma = 2.74 \times 10^{-4}$		
[27]	$W_B = 0.25T^{-3}$	$W_D = 5 \times 10^{-6}T$	$W_{DC} = 0.0017T^{-1}$	
[18]	$v/L$	$\frac{V_0\Gamma\omega^4}{4\pi v^3}$ , $\Gamma = 1.3 \times 10^{-4}$		
[30]	$v/L_E$	как в [29]	$\tau_D^{-1} = D_D\omega$ , $\tau_{DO}^{-1} = D_O\omega^2$	
[31]	$v/L$	$\frac{V k_B^4 \Gamma}{12\pi \hbar^4 v^3} x^4 T^4$ , $\Gamma = 1.37 \times 10^{-4}$		
[19]	$v/L$	как в [29]		$\frac{E_{ph-e}^2 m_{eff}^2}{2\pi \hbar^3 \rho v} \omega - \ln\left(\frac{\Upsilon^+}{\Upsilon^-}\right)$
[28]	$v/L_E$	$\frac{V k_B^4 \Gamma}{12\pi \hbar^4 v^3} x^4 T^4$	$B_{GB}\omega^2$	$\frac{n_i \Xi^2 \omega}{\rho v^2 k_B T} \sqrt{\frac{\pi m_i v^2}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i^* v^2}{2k_B T}\right)$
[20]	$v/2.38L$	как в [29]	как в [29]	
[21]	$v/2.38L$	$A\omega^4$	как в [29]	
[11]	$v/L_E$	изотопы как в [9], PD как в [19]	как в [29]	как в [19]
[25]	$v/d$	$\frac{V k_B^4 \Gamma}{4\pi \hbar^4 v^3} x^4 T^4$		

### 1.3 Теплопроводность AlN и сплава AlGaN

Как правило, нитрид алюминия и сплав нитрида алюминия-галлия часто используются в электронике вместе с нитридом галлия в качестве буферных слоев при росте и для создания двумерного электронного газа в их гетероструктуре. При этом теплопроводность AlN изучена в меньшей степени, чем теплопроводность GaN — несмотря на то, что за счет высокой температуры Дебая и практически моноизотопного состава он должен являться одним из самых хорошо теплопроводящих полупроводниковых материалов. Сложность выращивания объемных кристаллов этого полупроводника привела к тому, что большой объем работ посвящен теплопроводности аморфных или поликристаллических тонких пленок AlN (например, [39—41]), теплопроводность которых сильно снижена по сравнению с чистым кристаллом из-за сильного рассеяния на границе кристалла и кристаллитов. Основной и единственной опубликованной работой, в которой была измерена теплопроводность нитрида алюминия в широком диапазоне температур, вплоть до недавнего времени оставалась работа Слэка и др. 1987 года [42] и лишь в последние несколько лет начали появляться новые исследования на эту тему.

GaN и AlN в целом близки по своему строению и свойствам, хотя несколько важных отличий определяют различные температурные зависимости их теплопроводностей. Основное из них — это ширина запрещенной зоны в электронном спектре, отличающаяся почти в два раза. Это приводит к тому, что характерные примеси O, Si, C, в некотором смысле общие для этих материалов, в GaN выступают в роли мелких доноров, активных при комнатной температуре и служащих источником дополнительного рассеяния на свободных носителях заряда, а в AlN релаксируют в положение глубоких примесных центров с очень большой энергией ионизации. Таким образом, примеси в AlN при комнатной температуре рассеивают фононы лишь за счет того, что они выступают в роли дефектов решетки. При этом механизм связи кислорода с вакансиями металла общий для двух материалов, то есть и в AlN наличие примесного кислорода позволяет ожидать дополнительного фононного рассеяния на вакансиях.

В частности, большое влияние концентрации примесного кислорода на теплопроводность AlN было продемонстрировано в работе [42]. В ней методом

продольного теплового потока в диапазоне температур 0.4–1800 К была измерена теплопроводность для выращенного сублимационным методом относительно чистого кристалла AlN с длиной 1.41 см и средним диаметром 0.54 см с концентрацией примесного кислорода, равной  $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , и для на порядок более грязного кристалла, с много большей концентрацией примесного кислорода, равной  $3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Полученное значение теплопроводности чистого кристалла при комнатной температуре равно  $285 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , а в максимуме составило  $2300 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . При увеличении концентрации примесей максимум теплопроводности сильно падает и сдвигается вверх по температуре. Более того, при температуре порядка 20 К величина теплопроводности резко уменьшается, причиной чему может служить резонансное фононное рассеяние. Стоит отметить, что даже в относительно чистом кристалле AlN наблюдаемая зависимость низкотемпературной теплопроводности отклоняется от кубической, что может свидетельствовать о существовании дополнительного типа фононного рассеяния в этом температурном диапазоне. В результате этой работы построена модель теплопроводности чистого кристалла AlN, в которой предсказано значение теплопроводности  $319 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при комнатной температуре и  $70000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  в максимуме. Впоследствии роль примесных атомов кислорода и связанных с ними вакансий алюминия в сильном рассеянии фононов была подтверждена экспериментально и при помощи первопринципных вычислений [43].

Хотя в фононном спектре AlN тоже есть «запрещенная зона», она намного уже, чем в GaN, поэтому трехфононные процессы рассеяния играют в нем более значительную роль. Несмотря на это, первопринципные вычисления предсказывают для чистого природного монокристалла AlN большую величину теплопроводности при комнатной температуре, а именно  $322 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [44]. Расчетная зависимость  $\kappa(T)$  хорошо согласуется с экспериментальными данными для монокристалла с учетом влияния рассеяния фононов на примесях, но при низких температурах (ниже 150 К) теоретическая кривая лежит выше экспериментальной, поскольку значительный вклад в величину теплопроводности начинают давать процессы рассеяния на примесях и границе кристалла.

Самое высокое измеренное значение теплопроводности AlN равно  $341 \pm 6 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  и получено методом 3-омега для монокристалла AlN, выращенного методом хлор-гидридной газофазной эпитаксии с общей концентрацией примесного кислорода, углерода и кремния, равной  $6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [45]. Удивительно,

что этим же коллективом было получено очень близкое значение теплопроводности —  $339 \pm 7 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  — для монокристалла AlN с почти на два порядка большей общей концентрацией примесей,  $2.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Величина анизотропии теплопроводности AlN согласно теоретическим оценкам мала, хотя она и больше, чем у GaN — приблизительно 5–6% в области высоких температур, включая комнатную температуру [42; 44]. При уменьшении температуры величина анизотропии монотонно уменьшается, достигая 4% при температуре 50 К [46].

Помимо кристаллов GaN и AlN также для применения в технике важна теплопроводность смешанного кристалла  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Он наносится слоями с градиентным изменением атомной доли  $x$  на подложку перед ростом GaN для уменьшения плотности дислокацией в нем и тем самым обеспечения лучшего качества кристалла. При добавлении в GaN атомов Al (равно как и наоборот, атомов Ga в кристалл AlN), эти атомы служат мощным источником фононного рассеяния и приводят к сильному уменьшению теплопроводности — она падает почти на порядок при изменении атомной доли  $x$  от 0.0 до 0.1 или от 1.0 до 0.9 [18].

Кроме того, в случае слоистой структуры на теплоперенос негативно влияет возникающее между слоями граничное тепловое сопротивление — сопротивление Капицы [47]. Основные теории, описывающие граничное тепловое сопротивление, — это теории акустического рассогласования и диффузного рассогласования [48]. Первая теория объясняет величину сопротивления разницей между фононными спектрами и поведением фононов в разных материалах, а в рамках второй граница между слоями и беспорядок в решетке вблизи границы, будучи выше, чем в остальном объеме кристалла, выступают в роли источника рассеяния фононов.

Характерные величины граничного теплового сопротивления  $TBR = t/\kappa$  достаточно велики и равны нескольким сотням  $(\text{м}^2 \text{ К})/\text{ГВт}$  в случае роста GaN на сапфире [49]. Относительно недавно была показана технологическая возможность большого его уменьшения до величин  $36 (\text{м}^2 \text{ К})/\text{ГВт}$  и  $4 (\text{м}^2 \text{ К})/\text{ГВт}$  в случае структур алмаз/GaN [50] и SiC/GaN [51] соответственно. В случае же сверхрешетки  $(\text{AlN})_4-(\text{GaN})_{40}$  граничное тепловое сопротивление оказывается еще ниже, порядка  $3 (\text{м}^2 \text{ К})/\text{ГВт}$  в соответствии с вычислениями из первых принципов [52] и около  $1.6 (\text{м}^2 \text{ К})/\text{ГВт}$ , полученных экспериментально [53].

При этом дороговизна подобных подложек все же подталкивает технологов в тому, чтобы продолжать оптимизировать теплоперенос в структурах GaN на сапфире. Один из сложных вопросов – как оптимальным образом можно было бы оценить общую теплопроводность всех буферных слоев в целом? Недавнее теоретическое исследование [54] предсказывает, что буферные слои нитрида алюминия-галлия с градиентным изменением атомной доли алюминия можно представить одним эффективным слоем, но экспериментальных подтверждений этому не было.

Несмотря на то, что в уменьшении теплопроводности  $Al_xGa_{1-x}N$  важную роль играет рассеяние на дефектах сплава, в нем тоже присутствуют дефекты, характерные для AlN и GaN, и они вносят свой вклад в теплопроводность. В заключение литературного обзора рассмотрим эти примеси и дефекты подробнее в контексте их проявлений при различных исследованиях этих материалов.

#### 1.4 Характеризация AlN и GaN. Типичные примеси и дефекты

Для того, чтобы уверенно сопоставить температурные зависимости теплопроводности кристаллов присущим им дефектам, требуется подробная характеристика кристалла. В частности, помимо его геометрии и характера обработки поверхности необходимо классифицировать дефекты в исследуемом кристалле. Причем, как было описано в 1.2, если при малой плотности дислокаций ими фактически можно пренебречь, то точечные дефекты, такие как вакансии, примесные атомы и их комплексы, оказывают значительное влияние на величину теплопроводности даже при относительно малых концентрациях. В этом разделе обсуждается характеристика образцов нитридов AlN и GaN методами фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света.

### 1.4.1 Спектр фотолюминесценции

Определенный объем знаний о дефектах полупроводникового кристалла можно извлечь из спектра его фотолюминесценции. При высоких температурах в нем доминируют переходы донор-акцепторных пар (ДАП) и переходы зона-зона, поскольку ионизированные примесные атомы не участвуют в переходах зона-примесь [55]. Это верно и в случае GaN, его спектр фотолюминесценции при комнатной температуре состоит из широкой желтой полосы люминесценции в пределах диапазона энергий 1.6—2.8 эВ, порожденной рекомбинацией ДАП и пика вблизи края зоны [56].

Характерные дефекты кристаллов AlN и GaN похожи и включают в себя вакансии (как металла, так и азота) и примесные атомы, зависящие от метода выращивания. Но их энергии в запрещенной зоне для этих кристаллов отличаются достаточно сильно (равно как и сама запрещенная зона, будучи шире почти в два раза в AlN, чем в GaN [57]). Например, наиболее распространенные для GaN мелкие доноры — это  $O_N$  и  $Si_{Ga}$  [58]. Эти примеси обычны и для AlN, но в его случае  $O_N$  и  $Si_{Al}$  выступают глубокими донорами [59].

В силу вышперечисленного, спектр фотолюминесценции AlN может предоставить качественную информацию о его дефектах даже при комнатной температуре, поскольку он богат пиками, соответствующими переходам с участием различных дефектов кристалла. Подробное описание люминесценции AlN, связанной с дефектами решетки, приведено в работе [60]. В контексте нашего исследования представляют интерес пики, соответствующие переходам в кристаллах, выращенных сублимационным методом. Основные примеси, типичные для кристаллов AlN, выращенных сублимационным методом - это углерод, кислород и кремний [61]. Внедрение примесных атомов кислорода в свою очередь приводит к росту концентрации вакансий алюминия  $V_{Al}$  [26].

Как правило, самый сильный пик фотолюминесценции AlN с энергией около 3.5 эВ считается вызванным тем же переходом, что и желтая люминесценция в GaN [26; 62]. Вычисления [59; 63; 64] показывают, что наиболее вероятная причина возникновения этого пика - ДАП, включающая в себя комплекс вакансии алюминия с кислородом в качестве акцептора. Этот пик может быть уширен или даже проявляться как два отдельных пика из-за возможного сосу-

существования этих комплексов в разных формах, включающих в себя  $V_{Al}-O_N$  и  $V_{Al}-2(O_N)$  [64].

Подобно тому, как донорные примеси O и Si компенсируются вакансиями металла, так и азотные вакансии  $V_N$  формируются для компенсации акцепторных примесей, таких как углерод в азотной позиции. Рекомбинация ДАП между ними приводит к возникновению пика фотолюминесценции на 2.8 эВ [65]. Кроме того, прямой переход зона- $C_N$  в случае высокой концентрации примесного углерода приводит к возникновению еще одного пика на 3.9 эВ [66]. В случае совместного допирования C и Si, этот пик, соответствующий чистой примеси углерода замещается пиком с энергией 4.3 эВ, соответствующей переходу зона-комплекс  $C_N-Si_{Al}$  [67].

#### 1.4.2 Комбинационное рассеяние света в AlN и GaN

Рамановский сдвиг отраженного света обусловлен существующими в кристалле колебательными оптическими модами. В зависимости от геометрии измерений (от угла между плоскостью колебания и направления падающего света), те или иные рамановские пики могут быть запрещены правилами отбора. Так, в случае кристалла с решеткой типа вюрцита (основной политип GaN и AlN), при отражении света от  $c$ -плоскости разрешены пики  $E_2(\text{low})$ ,  $E_2(\text{high})$  и  $A_1(\text{LO})$ , а перпендикулярно ей —  $E_2(\text{low})$ ,  $E_2(\text{high})$ ,  $A_1(\text{TO})$  и  $E_1(\text{TO})$ .

Информацию несут как положение пиков, так и их ширина. Так, положение разрешенного вдоль главных кристаллографических осей пика  $E_2(\text{high})$  позволяет судить о величине существующих в кристалле напряжений, его же полуширина - о дефектах кристалла [68]. Характерные положения пиков GaN и AlN в случае ненапряженных монокристаллов приведены в таблице 4.

Кроме того, положение моды  $A_1(\text{LO})$  позволяет судить о концентрации свободных носителей заряда в кристаллах, поскольку продольные оптические колебания образуют совместную фонон-плазмонную моду LPP+ со свободными носителями заряда [69]. В частности, таким образом были характеризованы образцы тонкопленочного нитрида галлия в работе [22]. Известно, что даже в отсутствие намеренного легирования концентрация электронов в нитриде гал-

Таблица 4 — Положения рамановских пиков кристаллов AlN и GaN из [70] в обратных сантиметрах.

Кристалл	$E_2(\text{low})$	$E_2(\text{low})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$
GaN	144	567	532	559	734	741
AlN	248	657	610	670	890	912

лия достаточно высока (порядка  $10^{17}$ – $10^{18}$  см $^{-3}$ ) за счет примесного кислорода, основного мелкого донора в этом материале. В нитриде же алюминия даже большие концентрации примесей приводят к меньшей концентрации свободных носителей заряда — из-за большой ширины запрещенной зоны примесные атомы как правило выступают в роли глубоких доноров. Поэтому в случае AlN сдвиг фононных мод из-за взаимодействия с плазмонами как правило крайне мал.

### 1.4.3 Магнитные свойства дефектов в GaN и AlN

Помимо оптических свойств, дефекты в рассматриваемых кристаллах обладают и магнитными свойствами. Так, внедрение в кристаллическую решетку GaN и AlN атомов редкоземельных металлов, в частности, европия и гадолиния, позволяет не только использовать эти широкозонные полупроводники для создания излучательных элементов, но также и рассматривать их для использования в спинтронике. Подобные примесные атомы обладают сильными магнитными свойствами, в частности, примесные атомы гадолиния в кристаллах GaN и AlN проявляют ярко выраженный ферромагнетизм [71]. Показана возможность обнаружения глубоких доноров в AlN, образованных примесными атомами переходных металлов, таких как железо, хром и никель, при помощи электронного парамагнитного резонанса [72].

Описанные в предыдущих разделах дефекты кристаллической решетки, возникающие без дополнительного легирования нитридов алюминия и галлия, тоже могут обладать магнитными свойствами. В частности, результаты расчетов из первых принципов показывают, что нейтральный парамагнитный комплекс  $V_{Al}O_N$  в AlN стабилен и может рассматриваться в качестве кубита для квантовых вычислений [73]. Наблюдаемый экспериментально парамагнитный

вклад в нелегированных образцах GaN и AlN возникает из-за присутствия в них дефектов с нейтральным электрическим зарядом со спином  $1/2$ . Дефекты в ионизованном состоянии не проявляют парамагнитных свойств [74]. Так, магнитно-резонансные исследования AlN показывают, что основными парамагнитными центрами в нем выступают нейтрально заряженный примесный атом кислорода в азотной позиции  $O_N$  и вакансии азота  $V_N$  [75]. В случае GaN парамагнетизм также может проявляться в отсутствие дополнительного легирования кристалла [76].

Один из важных методов исследования магнитных свойств материалов — СКВИД-магнитометрия. Она основана на возникновении интерференции электронов, проходящих через два джозефсоновских контакта в присутствии магнитного поля. За счет этого становится возможным измерение магнитных свойств материалов с высокой точностью. В частности, этот метод возможно использовать для определения концентрации парамагнитных дефектов, как было показано в работе [77]. В случае полупроводникового материала можно наблюдать три вклада в зависимость намагниченности от магнитного поля — диамагнитный, парамагнитный и ферромагнитный. Диамагнитный вклад при высокой температуре растет прямо пропорционально величине диамагнитной восприимчивости  $\chi_{\text{DIA}}$ . Ферромагнитный вклад проявляет себя во всем температурном диапазоне, приводя к особенности зависимости намагниченности при малых полях менее одного тесла. Величину парамагнитного вклада можно определить при насыщении в высоких полях и низких температурах, поскольку величины диамагнитного и ферромагнитного вкладов не зависят от температуры ниже 20 К. Таким образом, зависимость разности намагниченности при разных температурах от поля содержит только парамагнитный вклад и может быть описана функцией Бриллюэна  $B_J(gJ\mu_B B/k_B T)$ . В таком случае в качестве двух подгоночных параметров выступают квантовое число  $J$  и концентрация парамагнитных центров. Тем самым при помощи этого подхода становится возможным определить концентрацию парамагнитных дефектов в широкозонных полупроводниковых кристаллах, проводя измерения их намагниченности в широком диапазоне температур.

## 1.5 Заключение

Таким образом, GaN вместе с AlN и их сплавом  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  представляются важными материалами современной электроники, причем тепловые свойства играют значимую роль в их использовании. Несмотря на большой объем посвященных этим материалам исследований, многие вопросы требуют более подробного изучения, в частности, очень слабо исследовано низкотемпературное поведение теплопроводности в этих материалах и ее анизотропия, нет исследований, посвященных режиму граничного рассеяния в этих материалах. Требуют уточнения и дальнейшего исследования механизмы фононного рассеяния, связанные с примесями, причем как в областях как низких, так и высоких температур. Остается неясной величина вклада четырехфононных процессов рассеяния в теплопроводность. Кроме того, требуют уточнения особенности теплопереноса в гетероструктурах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  на сапфире. Решению этих вопросов и посвящено настоящее исследование.

## 2. Методы измерения теплопроводности

В данной главе описаны экспериментальные методы измерения теплопроводности, использованные в работе. В разделе 2.1 описан метод продольного теплового потока, позволяющий проводить высокоточные измерения объемных образцов в широком диапазоне температур, в том числе при температурах жидкого гелия. В разделе 2.2 описан метод 3-омега, позволяющий проводить измерения тонкопленочных образцов.

### 2.1 Метод продольного теплового потока

Метод стационарного продольного теплового потока основан напрямую на законе Фурье (уравнение 1.1) и схематично проиллюстрирован на рисунке 2.1. Образец с площадью поперечного сечения  $A$  зажимается между нагревателем мощностью  $Q$  и теплостоком постоянной температуры; при помощи термопары измеряется разница температур  $\Delta T$  на длине  $L$  на поверхности образца. Таким образом теплопроводность образца можно найти как

$$\kappa = -\frac{Q/A}{\Delta T/L}. \quad (2.1)$$

Описание используемой конфигурации для измерения массивных образцов приведено в [8]. В качестве нагревателя используется толстопленочный резистор с сопротивлением при комнатной температуре порядка сотен Ом. К образцу он приклеивается при помощи клея GE 7031, обеспечивающего хороший тепловой контакт между нагревателем и образцом в диапазоне температур от криогенных до 420 К. Противоположный конец образца механически прикрепляется к массивной медной платформе, выполняющей роль теплостока. Для уменьшения граничного теплового сопротивления между образцом и теплостоком может подкладываться тонкая индиевая фольга или галлий-оловянная эвтектика.

Для измерения разности температуры на образце, возникающей при протекании через него теплового потока, используется батарея термопар, состоящая из десяти термопар хромель-константан диаметром 25 микрон (OMEGA

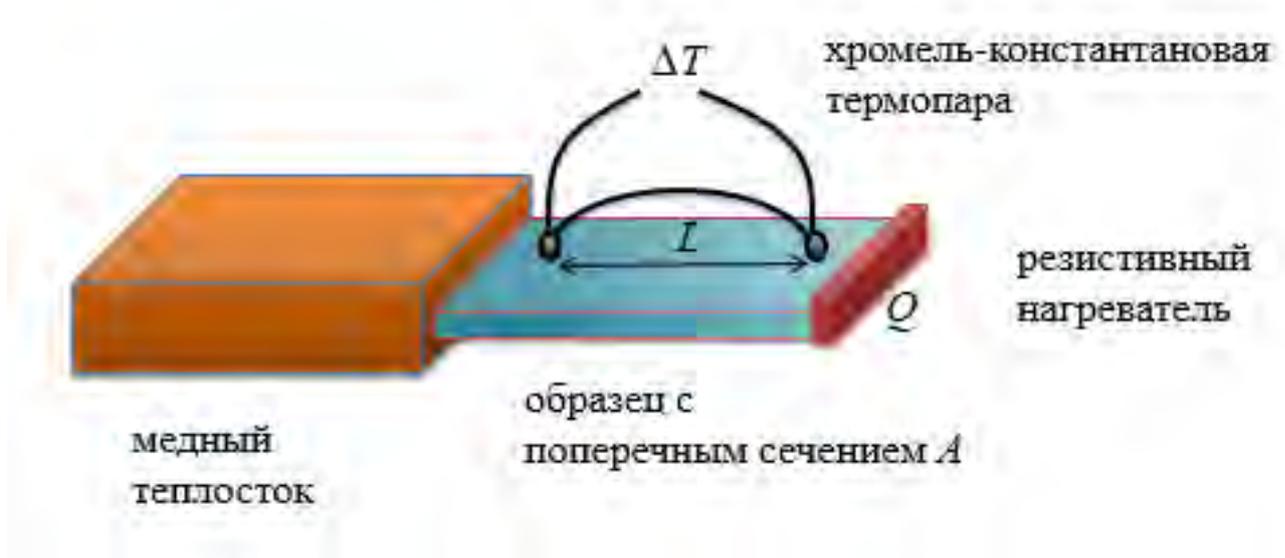


Рисунок 2.1 — Схема измерения теплопроводности при помощи метода продольного теплового потока.

Engineering, Inc.). Термопары были откалиброваны при помощи калиброванных термометров сопротивления Cernox CX-1050-SD (LakeShore Cryotronics, Inc.). Коэффициент Зеебека  $S(T)$  такой термопары относительно стандартной типа E составляет 0.95 при температурах выше 273 К, 0.96 в диапазоне от 35 до 273 К, и 0.9 при температурах от 4 до 12 К. Батарея термопар прикрепляется к поверхности образца при помощи U-образного пружинного зажима. Расстояние между контактами составляет около 2.5 мм, при этом именно погрешность в определении этого расстояния ( $\pm 50$  микрон) является основным источником систематической ошибки при измерениях теплопроводности ( $\pm 2\%$ ).

Градиент температуры на образце измеряется в два этапа - на первом нагреватель выключен, а на втором включен, при этом температура теплостока с высокой точностью поддерживается постоянной. Отдельная термопара измеряет разницу температур на контакте между образцом и теплостоком, составляющую десятые доли кельвина. При этом разница температур между контактами батареи термопар, ограниченная сверху при низких температурах контактным тепловым сопротивлением между теплостоком и гелиевой ванной, может быть на порядок меньше в случае высокотеплопроводящего образца, что усложняет его измерение. Для измерения напряжения батареи термопар с высокой чувствительностью (со среднеквадратичным отклонением в пределах одного нВ) используется мультиметр Keithley 2002 с предусилителем Keithley 1801. Соответствующий этому значению напряжения температурный шум составляет по-

рядка 0.05 мК при температуре 5 К, 0.01 мК при 30 К, и 0.003 мК выше 100 К, хотя величина температурного шума при измерениях как правило превышает эти значения за счет флуктуаций температуры в теплостоке и флуктуаций паразитной термоэдс в подводящих кабелях. Уменьшение случайной ошибки на порядок величины достигается усреднением по 200 измерениям. С увеличением температуры измерения случайная ошибка уменьшается и составляет 10% при температуре 6 К, 2% при 10 К, 1% при 100 К, и 0.1% при комнатной температуре и выше.

Для уменьшения систематической ошибки измерений были предприняты меры для уменьшения тепловых потерь. Для этого измерения проводились в вакууме с давлением менее  $5 \times 10^{-6}$  мбар, а образец был помещен внутрь теплового экрана. Все провода и зажим были сделаны из материалов с низкой теплопроводностью и обладали как можно меньшим сечением. Оценочная величина тепловых потерь через остаточный газ и электрические провода пренебрежимо мала, менее 0.1%. Потери через зажим составляют менее 1% при температурах жидкого гелия и падают при увеличении температуры. Общая ошибка в определении теплопроводности при измерении образцов GaN и AlN лежит в пределах 2–3% во всем диапазоне температур, исключая очень низкие, где падает чувствительность термопары, и высокие, где быстро растут излучательные потери, из-за чего при температуре 400 К погрешность стремится к 4%.

Таким образом, метод стационарного теплового потока позволяет измерять величину теплопроводности массивных образцов в широком диапазоне температур. При этом одни из основных его ограничений - это большие потери на излучение при высоких температурах и, как правило, необходимость в достаточно большом образце размерами от миллиметра и больше. С этими ограничениями хорошо справляется 3-омега метод измерения теплопроводности, о котором пойдет речь в следующем разделе.

## 2.2 Метод 3-омега

Метод 3-омега впервые был использован для измерения теплопроводности Дэвидом Кэхиллом в 1987 году [78; 79]. В отличие от метода продольного теплового потока, этот метод позволяет измерять теплопроводность тонких пленок толщиной от 100 нм и даже тоньше с низкими тепловыми потерями. Кроме того, в отличие от лазерных методов измерения (которые в целом остаются за рамками данной работы), 3-омега метод позволяет напрямую измерять теплопроводность, а не входящую в уравнение теплопроводности температуропроводность  $D = \kappa/(\rho C)$ , где  $\rho$  - плотность, а  $C$  - теплоемкость.

Этот метод основан на том, что при приложении переменного тока к тонкому проводу, нанесенному на поверхность образца, в нем возникают переменные колебания температуры, приводящие к возникновению третьей гармоники напряжения (отсюда название метода). Измеряя ее, можно определить величину амплитуды температурных колебаний на проводе. В свою очередь, из ее частотной зависимости можно определить теплопроводность подложки.

На рисунке 2.2 приведен чертеж нагревателя с шириной  $2b$ . Две крайние контактные площадки служат в качестве токовых вводов, две средние - в качестве потенциальных. В данной работе в качестве материала для нагревателей используется золото, наносимое на образцы через тонкий подслой хрома (для улучшения адгезии). Через нагреватель пропускается переменный ток  $I$  с частотой  $\omega$

$$I = I_0 \cos(\omega t). \quad (2.2)$$

Переменный ток приводит к выделению на проводе переменной тепловой мощности  $P$  по закону Джоуля-Ленца

$$P = I^2 R_0 = I_0^2 R_0 \cos^2(\omega t) = I_0^2 R_0 / 2 + I_0^2 R_0 \cos(2\omega t). \quad (2.3)$$

Выделение мощности приводит к возникновению на образце температурных колебаний с амплитудой  $\Delta T$  и той же частотой  $2\omega$ , которые в свою очередь приводят к колебаниям сопротивления  $R$  провода как

$$R = R_0(1 + \alpha \Delta T \cos(2\omega t)). \quad (2.4)$$

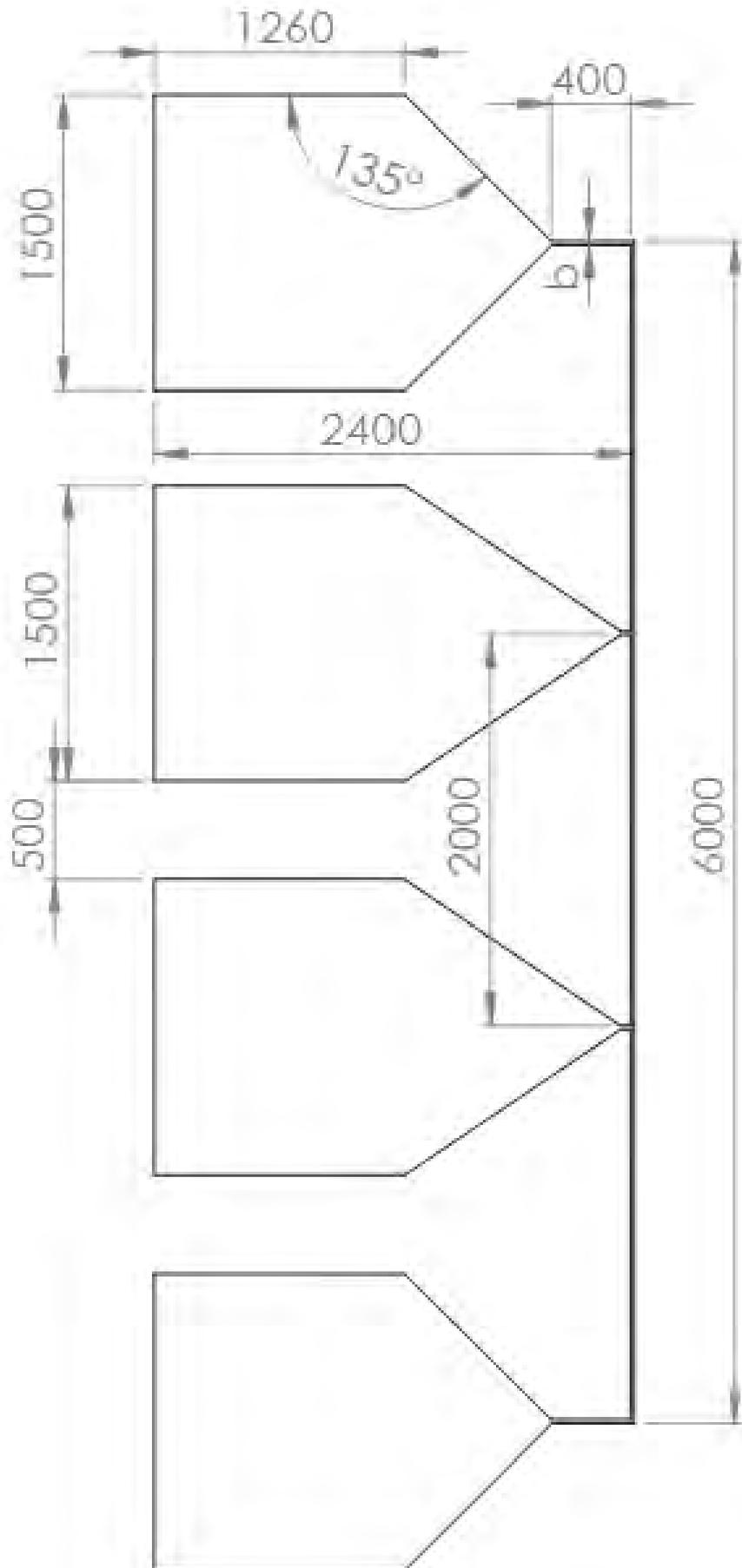


Рисунок 2.2 — Чертеж используемого для измерений 3-омега методом нагревателя. Размеры даны в микрометрах. Ширина  $b$  меняется в пределах десятков микрон.

Здесь  $\alpha$  - температурный коэффициент сопротивления. Таким образом, полное напряжение  $V$  на проводе складывается из первой  $V_\omega$  и третьей  $V_{3\omega}$  гармоник

$$V = IR = I_0 R_0 \left( \left( 1 + \frac{\alpha \Delta T}{2} \right) \cos(\omega t) + \frac{\alpha \Delta T}{2} \cos(3\omega) \right), \quad (2.5)$$

и, регистрируя третью гармонику напряжения, можно определить амплитуду температурных колебаний провода

$$\Delta T = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha V}. \quad (2.6)$$

Теперь нужно связать тепловые свойства подложки с измеренной амплитудой температурных колебаний на образце. Для этого сперва нужно решить задачу о распространении тепла от цилиндра в полубесконечную среду. Полное решение этой задачи приведено в книге Карслоу и Егера [80], ими получено решение уравнения теплопроводности в виде:

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi\kappa} K_0(qr), \quad (2.7)$$

где  $l$  — длина металлического нагревателя,  $K_0(qr)$  — модифицированная функция Бесселя второго рода нулевого порядка, а волновой вектор тепловой волны  $q = \sqrt{i2\omega/D}$ .

От этого решения для одномерного нагревателя переход к нагревателю конечной ширины  $b$  осуществляется при помощи интегрирования в обратном Фурье-пространстве и усреднения по координате поперек нагревателя [79]. Итоговое выражение, связывающее амплитуду температурных колебаний нагревателя со свойствами подложки выглядит как

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi\kappa} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2 (\eta^2 + q^2)^{1/2}} d\eta. \quad (2.8)$$

Численное решение этого уравнения представлено на рисунке 2.3. Видно, что в пределе низких частот (и, соответственно, больших длин тепловой волны  $\lambda = 1/q$ ) действительная часть амплитуды температурных колебаний зависит от частоты линейно, а мнимая часть постоянна. Действительно, если рассмотреть уравнение 2.8 в пределе  $\lambda \gg b$ , учитывая, что  $\lim_{x \rightarrow 0} (\sin(x)/x) = 1$ , а верхний предел интегрирования можно заменить на  $1/b$ , получим

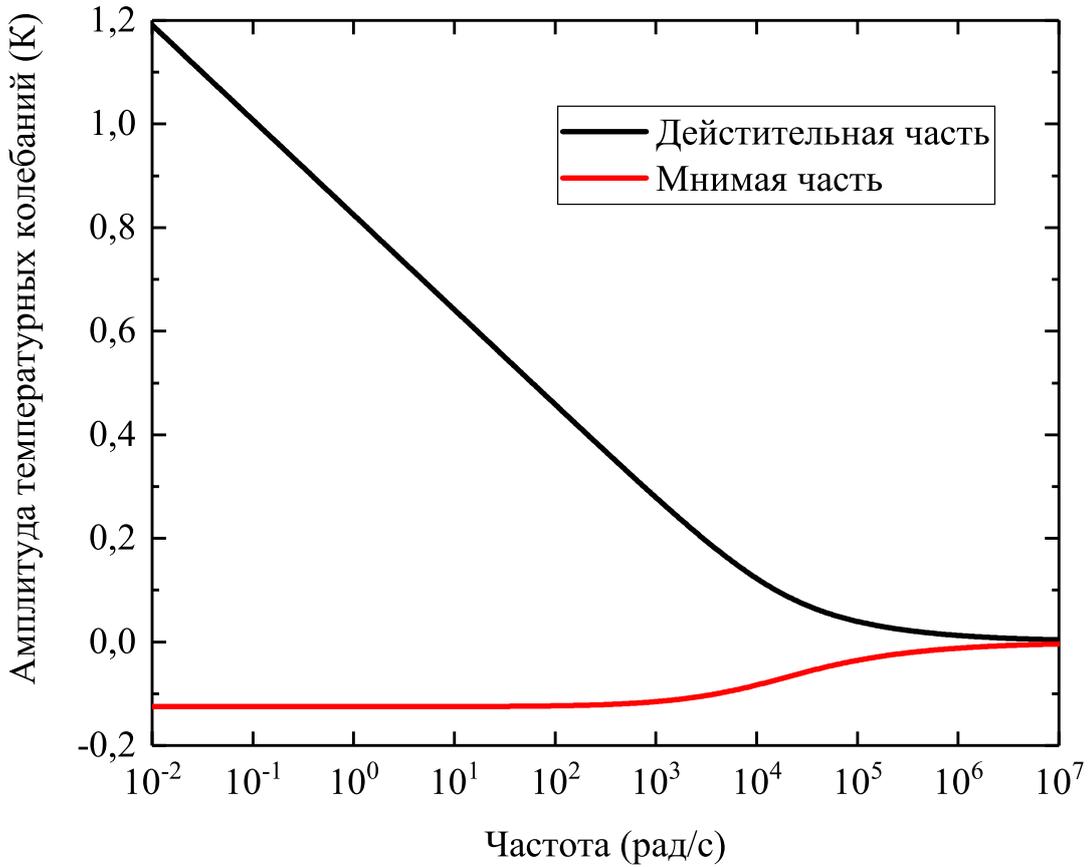


Рисунок 2.3 — Зависимость амплитуды температурных колебаний от частоты, определяемая численным решением уравнения 2.8 при  $b = 10$  мкм,

$$D = 1 \text{ мм}^2/\text{с}, P = 10 \text{ Вт/м}, \kappa = 40 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi\kappa} \int_0^{1/b} \frac{1}{(\eta^2 + q^2)^{1/2}} d\eta = -\frac{P}{2\pi l\kappa} (\ln(2\omega) + \ln(b^2/D) - 2\xi) - i \frac{P}{4l\kappa}. \quad (2.9)$$

Для работы в линейном режиме ограничение на длину тепловой волны нужно установить не только снизу с точки зрения математической модели, но и сверху, чтобы учесть конечную длину образца и переотражение волны от другой его поверхности. Как правило, достаточную точность измерения (в пределах процента) обеспечивает работа в диапазоне волн  $t/5 > \lambda > 5b$  [81]. Теперь, если в уравнении 2.9 взять производную действительной части, то исключаются все

параметры измеряемого образца, кроме его теплопроводности, которую теперь можно определить как

$$k = -\frac{P}{2\pi l S}, \quad S = \frac{d\operatorname{Re}(\Delta T(\omega))}{d\ln(\omega)}. \quad (2.10)$$

Еще одним преимуществом метода, кроме прямого измерения теплопроводности, являются малые потери на теплообмен со средой. Величина тепловых потерь метода 3-омега равна числу Био и, соответственно, прямо пропорциональна толщине пленки и обратно пропорциональна ее теплопроводности. Так, для пленки толщиной 1 микрон и теплопроводностью, равной  $1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , даже при температуре в 1000 К величина тепловых потерь не превышает 1% [81]. Что касается нагрева на границе нагреватель-образец из-за граничного теплового сопротивления, как правило перепад температур на нем составляет несколько сотых долей Кельвина [47]. Эта величина, хотя и достаточно велика, не влияет на результат измерений 3-омега методом, поскольку граничное тепловое сопротивление входит в выражение 2.9 для амплитуды температурных колебаний как частотно независимая постоянная.

На рис. 2.4 приведена схема, используемая для проведения измерений 3-омега методом. Синусоидальный ток возбуждается источником тока Keithley 6221. Поскольку третья гармоника по величине много меньше первой, необходимо скомпенсировать последнюю для возможности точной регистрации третьей гармоники. Первоначальная компенсация осуществляется за счет многооборотного потенциометра Bourns 3009P-1-201  $200 \text{ }\Omega$  с температурным коэффициентом сопротивления  $100 \text{ ppm K}^{-1}$ , выполняющего роль опорного резистора. Как правило, сопротивление нагревателей-термометров лежит в пределах  $20\text{--}200 \text{ }\Omega$ . Набор операционных усилителей служит для измерения полного напряжения и его первой гармоники с нагревателя-термометра и опорного резистора, и после компенсации третья гармоника измеряется синхронным усилителем SR 850. Контроль и управление измерением производятся при помощи персонального компьютера, работающего под управлением программного обеспечения LabView.

Для управления коэффициентом усиления операционного усилителя на опорном резисторе применена схема с отрицательной обратной связью, показанная на рисунке 2.5. Оптопара PerkinElmer VTL5C3, используемая для балансировки полумоста, обладает рядом преимуществ по сравнению с другими устройствами, а именно очень низким температурным коэффициентом сопро-

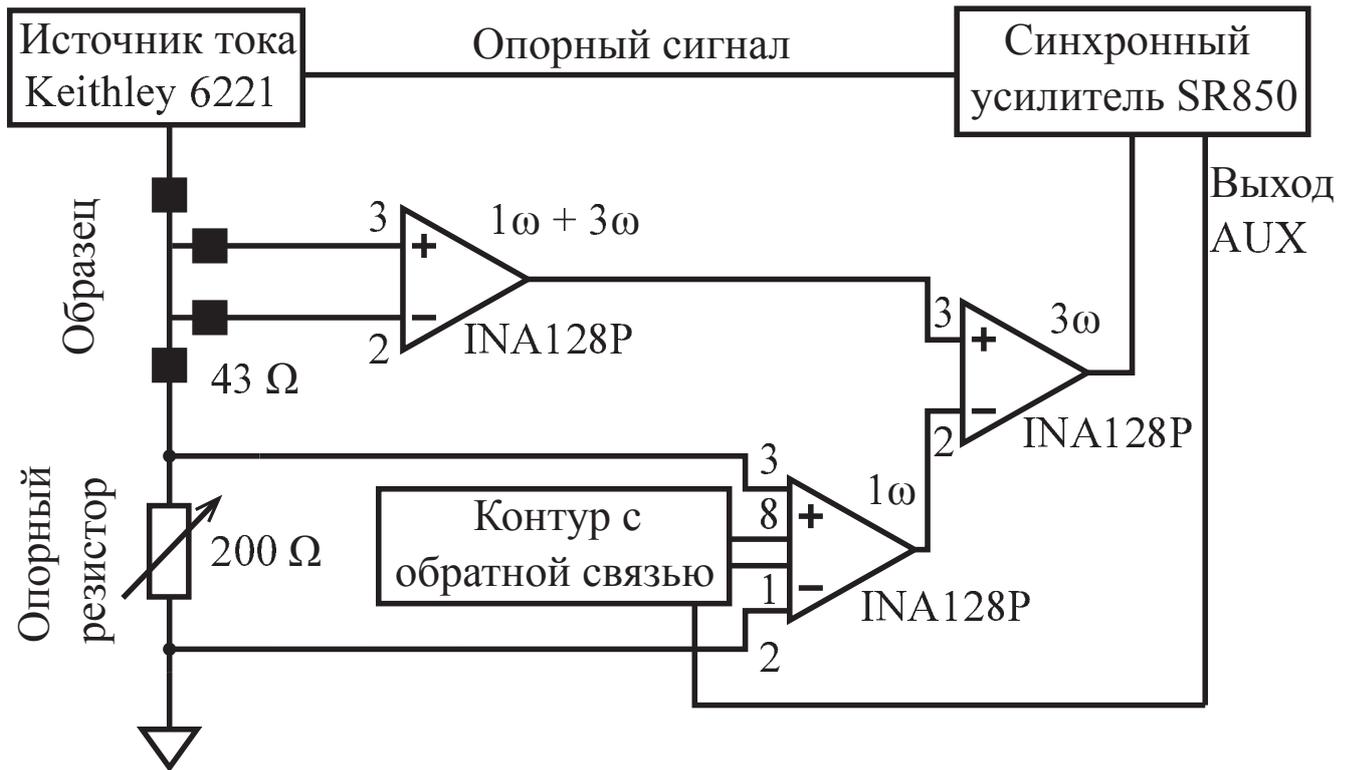


Рисунок 2.4 — Схема измерения 3-омега методом.

тивления и обеспечением гальванической развязки. Сопротивление оптопары регулируется током смещения на светодиоде, устанавливаемым постоянным напряжением со вспомогательного аналогового выхода (AUX) синхронного усилителя. Это напряжение задается программно и связано с первой гармоникой сигнала через множитель 20. Выходы контура с отрицательной обратной связью используются для управления коэффициентом усиления  $G$  операционного усилителя как  $G = 1 + 50 \text{ кОм} / R_{18}$ , где  $R_{18}$  — сопротивление между контактами 1 и 8 ОУ. При помощи этого контура производится автоматическая подстройка сигнала с опорного резистора для компенсации первой гармоники напряжения, что позволяет избежать ручной настройки при изменении температуры. Таким образом, становится возможным проведение измерений в широком диапазоне температур в автоматическом режиме. Первоначальная балансировка занимает порядка 100 секунд и включает в себя ручную подстройку опорного резистора. Последующая балансировка производится автоматически перед каждым измерением и занимает около 20 секунд.

Используемый диапазон коэффициента усиления — от 1 до 4, что, в свою очередь, позволяет производить измерения при изменении сопротивления нагревателя-термометра от 3 Ом до 800 Ом. Подобранные для этого коэффициенты в контуре с отрицательной обратной связью позволяют скомпенсировать первую

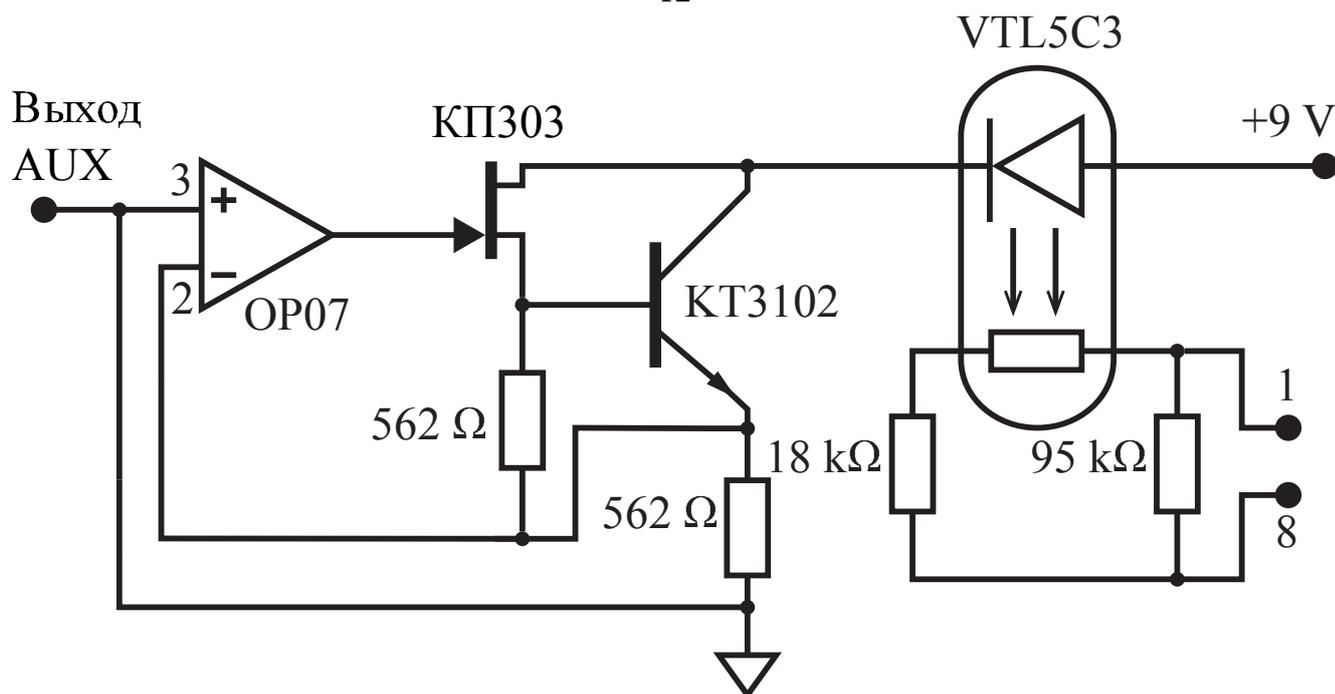


Рисунок 2.5 — Схема контура с отрицательной обратной связью.

гармонику с ошибкой не более 0.1%. Коэффициент усиления можно увеличить, используя резисторы с иным номиналом, но это приведет к менее аккуратной компенсации первой гармоники.

Работоспособность установки была проверена при помощи проведения измерений теплопроводности образца длиной 10 мм, шириной 6 мм и толщиной 0.42 мм, вырезанного из пластины монокристаллического сапфира, готовой для нанесения эпитаксиального слоя с одной стороны (шероховатость  $R_a < 0.2$  нм) и тонко шлифованной с другой ( $R_a < 1$  микрон). Ось  $z$  направлена перпендикулярно поверхности пластины в пределах  $0.2^\circ$ . Пластина была выращена при помощи метод Киропулоса (Монокристалл, Ставрополь). По данным производителя, чистота материала превышает 99.997%, содержание примесного титана менее 1 ppm, а плотность дислокаций менее  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . На готовую для нанесения эпитаксиального слоя поверхность при помощи фотолитографии была нанесена золотая полоска с длиной 3.4 мм, шириной 20 микрон и толщиной 200 нм с четырьмя контактными площадками  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Улучшенная адгезия достигалась при помощи подслоя хрома толщиной 30 нм. Из измеренной зависимости сопротивления нагревателя-термометра от температуры был определен ТКС  $\alpha = 0.0028 \pm 0.0001 \text{ K}^{-1}$  при комнатной температуре. Это значение хорошо согласуется с литературными данными [82]. Измерения теплопроводности и  $\alpha$  производились в вакуумированной ячейке в криостате. Измерение и контроль

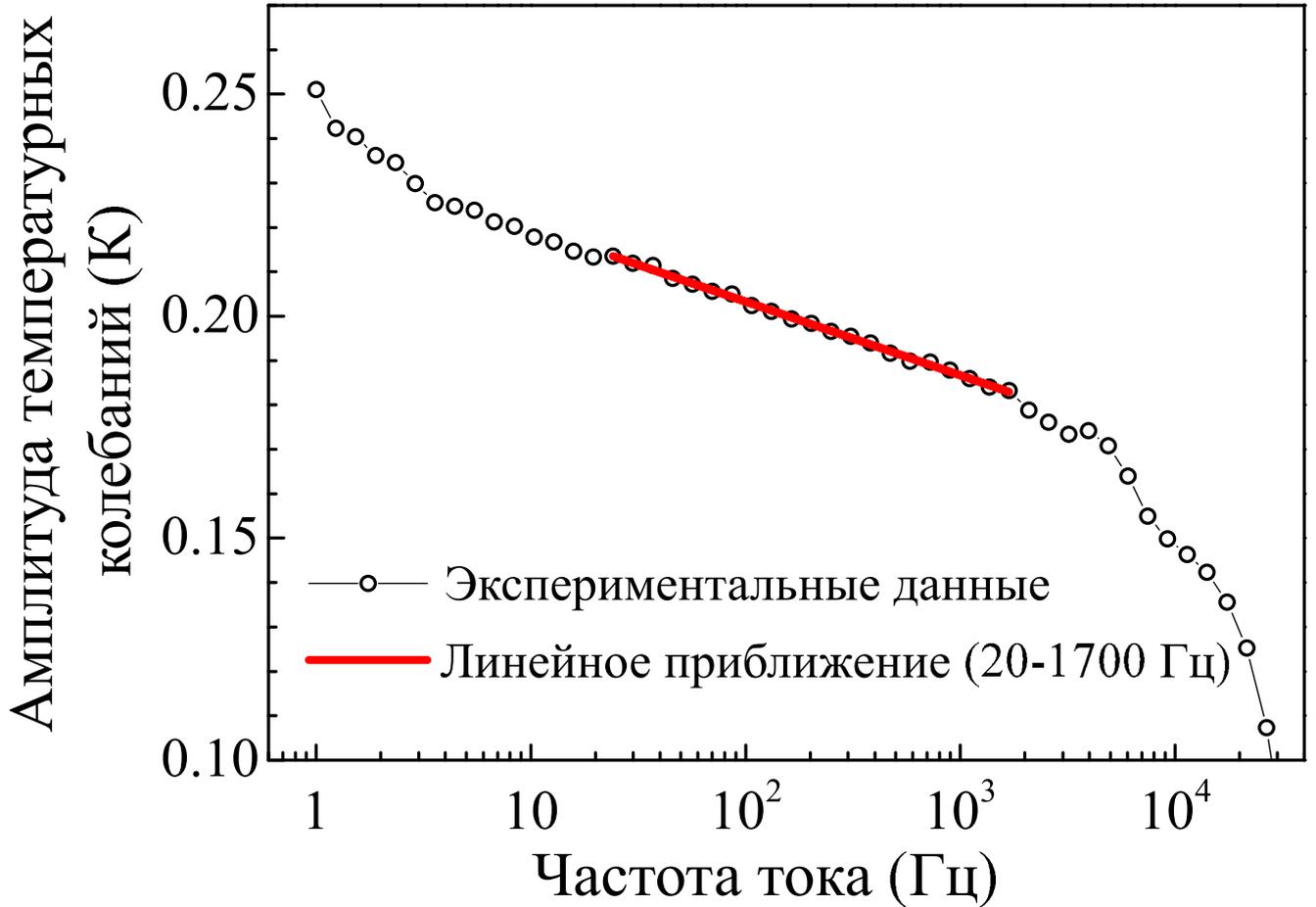


Рисунок 2.6 — Зависимость действительной части амплитуды температурных колебаний на нагревателе-термометре, нанесенном на образец  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , от частоты тока. Амплитуда тока — 18 мА, температура — 296 К.

температуры производились при помощи термоконтроллера LakeShore 336, термометра сопротивления Cernox CX-1050-SD и резистивного нагревателя.

На рис. 2.6 представлена зависимость действительной части температурных колебаний на нагревателе-термометре в диапазоне от 1 до 30000 Гц. Значение амплитуды температурных колебаний определено напрямую из измеренного напряжения при помощи уравнения (2.6). Экспериментальные данные аппроксимируются линейной функцией в диапазоне от 20 до 1700 Гц, причем в качестве переменной берется натуральный логарифм частоты. Полученный при аппроксимации наклон кривой  $S = 0.0073 \pm 0.0003$  К. Указанная погрешность в основном обусловлена ошибками в измерениях ТКС и напряжения.

После этого теплопроводность образца можно определить при помощи уравнения (2.10). Полученное значение теплопроводности  $k_{\text{eff}} = 40.5 \pm 1.6$  Вт $\cdot$ м $^{-1}$ К $^{-1}$  соответствует геометрическому среднему значений теплопроводности вдоль гексагональной оси  $c$  ( $k_c$ ) и в базальной плоскости ( $k_b$ ), [83; 84]

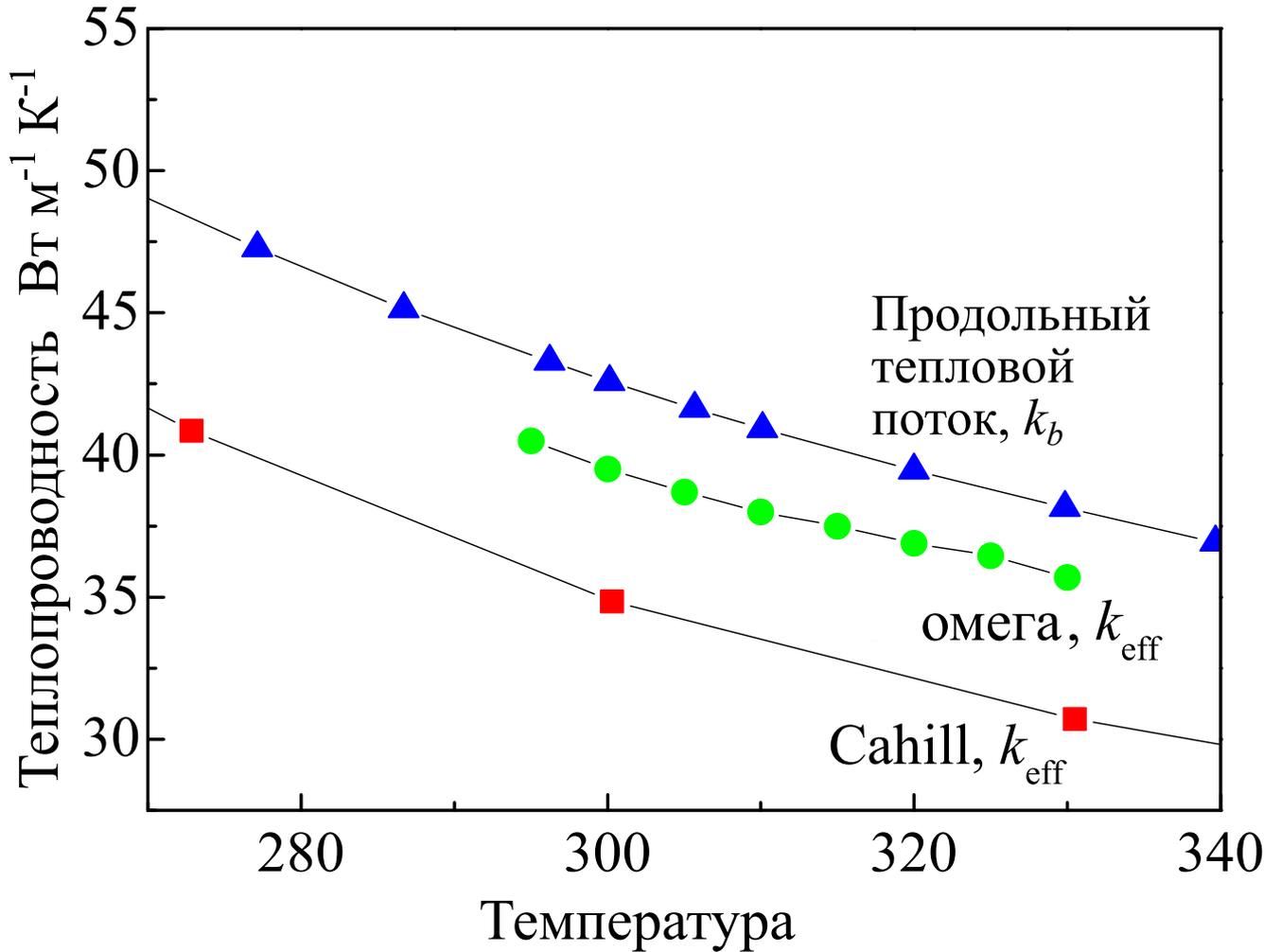


Рисунок 2.7 — Теплопроводность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , измеренная методами продольного теплового потока и 3-омега, в сравнении с данными  $k_{eff}$ , полученными Кэхиллом [87]. Погрешности меньше размера символов.

и хорошо согласуется как с табличным значением теплопроводности сапфира  $k_b = 40 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [85], так и с результатами предыдущих измерений монокристаллического сапфира, в частности  $k_b = 40 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , полученным методом продольного теплового потока [86] и  $k_{eff} = 35 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , полученным методом 3-омега [87]. Согласно экспериментальным данным теплопроводность сапфира анизотропна — при комнатной температуре она примерно на 10% меньше в направлении оси  $c$ , чем перпендикулярно ей [86].

Для того, чтобы подтвердить работу измерительной системы, теплопроводность одного и того же образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  была измерена с её помощью и методом продольного теплового потока в диапазоне температур от 290 К до 330 К. Полученные данные показаны на рисунке 2.7. Метод 3-омега в случае объемной подложки измеряет значение эффективной теплопроводности  $k_{eff}$ , в то время

как метод продольного теплового потока в выбранной геометрии дает значение вдоль одной из осей  $k_b$ . Данные, полученные методом 3-омега, лежат примерно на 8% ниже данных измерений продольным тепловым потоком. Принимая во внимание анизотропию теплопроводности кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , можно сделать вывод, что полученные данные хорошо согласуются друг с другом.

Таким образом, созданная установка для измерения теплопроводности 3-омега методом подтвердила свою работоспособность. Она позволяет проводить прямые измерения теплопроводности материалов различных форм и размеров в широком диапазоне температур, при этом обладая малой величиной тепловых потерь. Используемая для компенсации первой гармоники напряжения схема с отрицательной обратной связью позволяет проводить измерения теплопроводности в широком диапазоне температур в автоматическом режиме, исключая необходимость ручной подстройки напряжения опорного резистора, в отличие от других существующих реализаций 3-омега метода.

### 3. Особенности теплопереноса в гетероструктурах на основе нитрида галлия

В современной электронике находят широкое применение тонкопленочные структуры нитридов галлия, алюминия и алюминия-галлия. В частности, с использованием гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  изготавливаются полевые транзисторы с высокой подвижностью электронов (ТВПЭ), обладающие высокой выходной мощностью на сверхвысоких частотах. В таких структурах тепловыделение в областях малого размера приводит к сильному локальному перегреву, что существенно ограничивает их характеристики, в частности максимальную мощность, максимальную рабочую частоту и срок их службы [88]. Одним из способов достижения наилучших характеристик ТВПЭ является оптимизация толщин слоев и их состава с целью реализации максимального теплопереноса в структурах. Таким образом, исследование теплопереноса в таких структурах является важной прикладной задачей.

В данной главе рассмотрено исследование особенностей теплопереноса в гетероструктуре  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  на сапфире. В разделе 3.1 описана общая проблематика теплопереноса в таких структурах. Раздел 3.2 посвящен описанию исследуемых образцов, измерению теплопроводности слоев нитрида алюминия-галлия и нитрида галлия, составляющих гетероструктуру. В разделе 3.3 проведен анализ полученного результата с использованием модели виртуального кристалла Абелеса. В разделе 3.4 проведено моделирование теплопереноса в гетероструктуре с разной толщиной слоя нитрида галлия с учетом полученных экспериментально значений с целью поиска оптимальной толщины слоя нитрида галлия для минимизации теплового сопротивления гетероструктуры.

#### 3.1 Теплоперенос в гетероструктуре $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Как было показано в главе 1, как  $\text{AlN}$ , так и  $\text{GaN}$  имеют высокую теплопроводность  $\kappa$  по сравнению с другими полупроводниками, вплоть до  $269 \text{ Вт}/(\text{м К})$  для  $\text{GaN}$  [28] и  $341 \text{ Вт}/(\text{м К})$  для  $\text{AlN}$  [42] при комнатной температуре в

объемных кристаллах высокой чистоты и кристаллического совершенства. Теплопроводность же их сплава  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  может быть значительно, более чем на порядок величины, меньше [18]. Это обусловлено сильным рассеянием фононов — основных носителей тепла в рассматриваемых материалах — на дефектах атомного масштаба в разупорядоченном сплаве  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Кроме того, для тонких пленок субмикронной толщины даже при комнатной температуре на величину теплопроводности существенное влияние оказывает рассеяние фононов на границе, в силу чего значение теплопроводности тонкой пленки оказывается меньше ожидаемой для объемного кристалла.

В гетероструктурах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  граничные тепловые сопротивления между слоями структуры создают значительные ограничения для теплопереноса [49; 52]. Но граничное тепловое сопротивление между слоями  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с градиентным изменением массовой доли  $x$  много меньше сопротивления, вызываемого рассеянием на дефектах в сплаве [54]. Это позволяет рассматривать использование подобной структуры буферных слоев в качестве перспективной для оптимизации теплового поведения ТВПЭ.

Существенное влияние на теплоперенос в гетероструктуре  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  оказывает также толщина слоя нитрида галлия [89]. Если толщина мала, то тепловой поток в этом слое распространяется в области с латеральными размерами сравнимыми с областью нагрева. Таким образом, тепловой поток, практически не уширяясь, попадает на тонкий буферный слой со значительным высоким тепловым сопротивлением, что приводит к его перегреву в области потока. С другой стороны, в случае слишком большой толщины слоя  $\text{GaN}$  тепловое сопротивление структуры определяется его тепловым сопротивлением. Следовательно, существуют оптимальные параметры структуры, которые обеспечивают ее максимальную тепловую эффективность.

### 3.2 Теплопроводность тонкопленочных $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и $\text{GaN}$

В работе исследованы структуры двух типов, полученные нанесением на монокристаллическую сапфировую подложку толщиной 0.42 мм методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Структура 1 схематически изображена на вставке

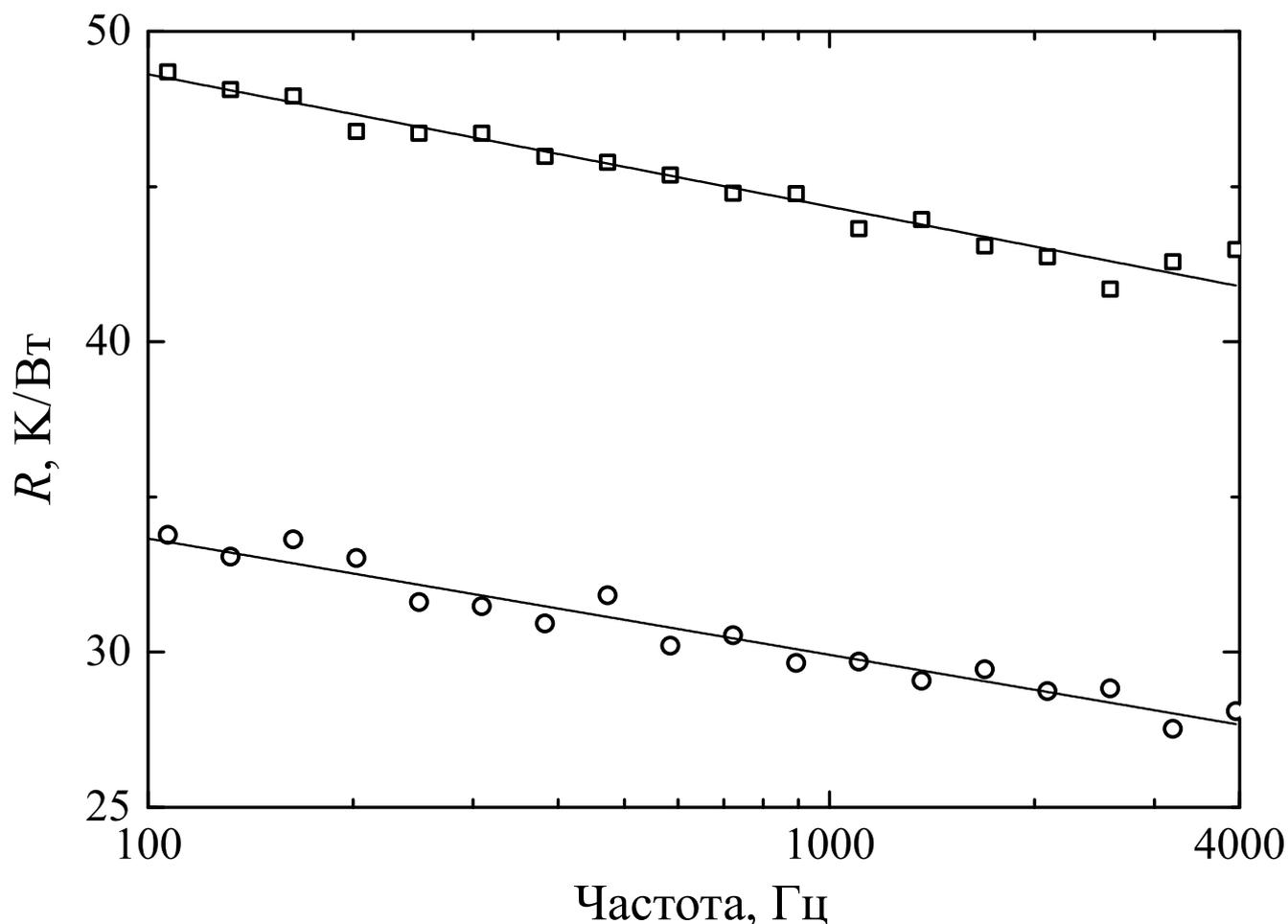


Рисунок 3.1 — Зависимость теплового сопротивления  $R$  от частоты для пары нагревателей толщиной 10 и 20 мкм на структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0.05 \leq x \leq 1$ ) при 300 К.

на рис. 3.4 и представляла собой набор буферных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  общей толщиной  $t = 580$  нм, состоящий из последовательных слоев «низкотемпературного»  $\text{AlN}$ , наносимого при относительно низкой температуре порядка 800 К (10 нм), «высокотемпературного»  $\text{AlN}$ , наносимого при относительно высокой температуре порядка 1200 К (150 нм),  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с градиентом по массовой доле  $x$  от 1 до 0.6 (220 нм),  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  (140 нм) и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с градиентом по  $x$  от 0.6 до 0.05 (60 нм). Структура 2 помимо перечисленного набора слоев включала в себя слой  $\text{GaN}$  толщиной 1.5 мкм. Направление кристаллографической оси  $c$  сапфировой подложки совпадало с нормалью к ее плоскости и было перпендикулярно слоям гетероструктуры в обеих структурах.

Измерения теплопроводности тонких слоев выполнены методом 3-омега [79]. Для этого на поверхность образцов с использованием фотолитографии были нанесены пары золотых нагревателей в форме полосок с одинаковой толщину

ной  $t = 100$  нм, шириной  $2b_1 = 10$  и  $2b_2 = 20$  мкм и длиной около 4 мм между токовыми выводами (расстояние между потенциальными выводами  $l$  равно 2 мм). Измерения проводились при комнатной температуре в вакуумированной ячейке. Описание методики измерений приведено в разделе 2.2. Зависимость тепловых сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  нагревателей 1 и 2 от частоты переменного тока, протекающего через них, представлена на рис. 3.1. Тепловое сопротивление  $R_i = \Delta T_i / P_i$ , где  $\Delta T_i$  – амплитуда температурных колебаний нагревателей при подаваемой на них тепловой мощности  $P_i$  ( $i = 1, 2$ ). Как видно из рисунка, разность тепловых сопротивлений  $R_1 - R_2$  постоянна в широком интервале частот от 100 до 4000 Гц. Это обстоятельство позволяет использовать методику определения теплопроводности тонкой пленки, предложенную в работе [90]. Согласно ней величина эффективной теплопроводности  $\kappa_{\text{eff}}$  слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  составляет

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{t}{2l} \frac{1/b_1 - 1/b_2}{(R_1 - R_2) - (\ln(b_2/b_1)/2\pi l \kappa_s)}, \quad (3.1)$$

где  $\kappa_s$  – теплопроводность подложки, которая определялась в этом же эксперименте по наклону зависимости  $R_i$  от логарифма (натурального) частоты тока через нагреватели. Для использованной подложки из монокристаллического сапфира (АО Монокристалл, Ставрополь)  $\kappa_s = 40.5 \pm 1.6$  Вт/(м К).

Измеренная величина эффективной теплопроводности  $\kappa_{\text{eff}}$  буферного слоя толщиной  $t = 580$  нм структуры 1 составила  $1.15 \pm 0.05$  Вт/(м К) при комнатной температуре. Таким образом, общее тепловое сопротивление слоя составляет  $TBR = t/\kappa = 504 \pm 22$  (м<sup>2</sup> К)/ГВт, что согласуется с экспериментальными данными по тепловому сопротивлению в структурах GaN на сапфире [49].

Теплопроводность слоя GaN была определена из разности тепловых сопротивлений  $R = \Delta T / P$  нагревателей шириной 20 мкм, нанесенных на структуры со слоем нитрида галлия (структура 2) и без него (структура 1). На рис. 3.2 приведены частотные зависимости тепловых сопротивлений нагревателей, нанесенных на структуры 1 и 2. Из этих данных определено, что теплопроводность слоя GaN составляет  $109 \pm 6$  Вт/(м К). Полученная величина более чем в 2 раза меньше теплопроводности объемного кристалла. Для корректного сравнения данных по теплопроводности кристаллов GaN необходимо учитывать влияние размеров образцов на величину теплопроводности. На рис. 3.3 представлены экспериментальные и теоретические данные по зависимости теплопроводности кристаллических пленок GaN от толщины пленки из работ [17; 24; 91]. Как вид-

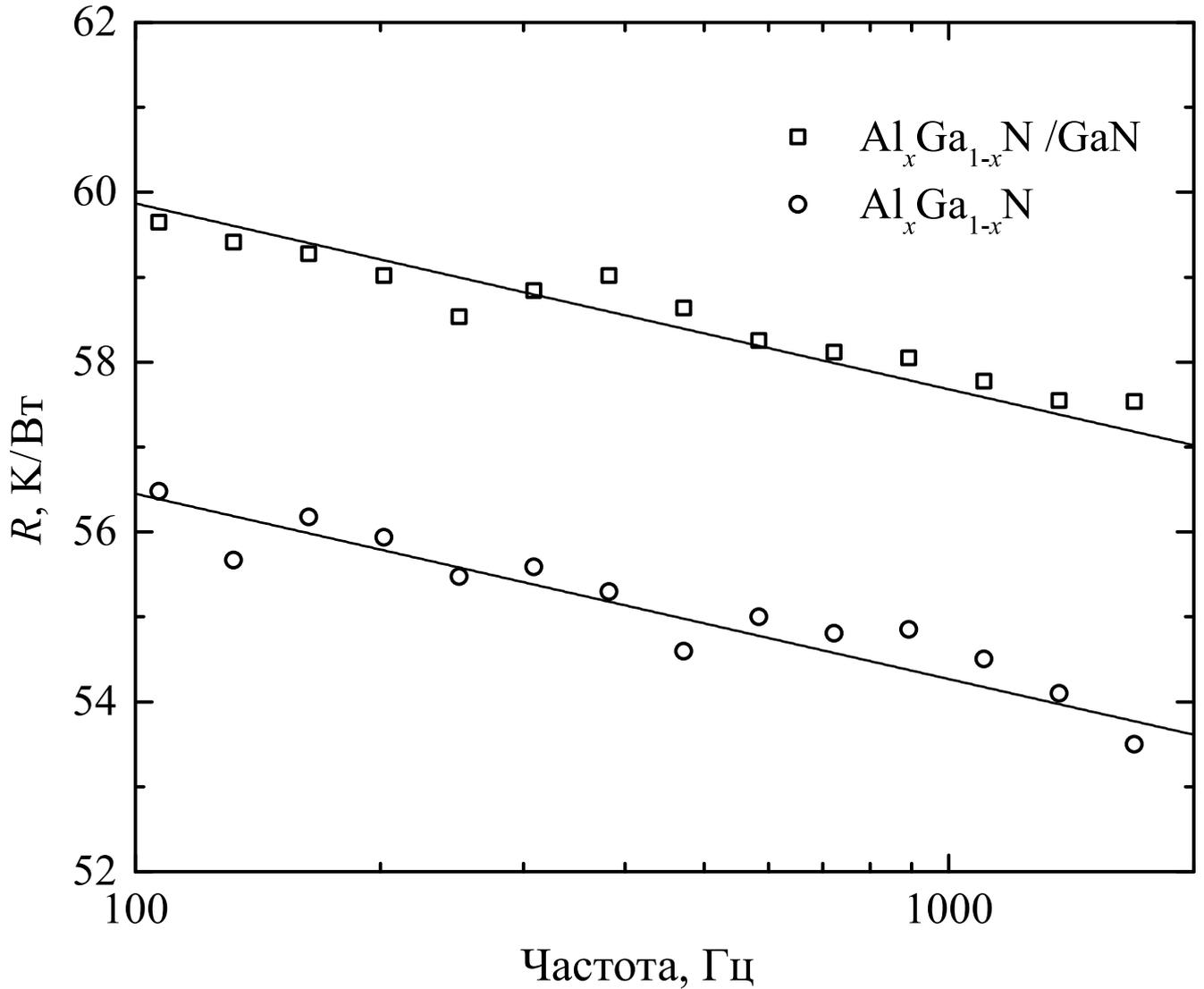


Рисунок 3.2 — Зависимость теплового сопротивления от частоты тока, протекающего через нагреватель, для нагревателей толщиной 20 мкм на структурах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  при 300 К.

но, расчетная зависимость (из работы [24]) хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, в том числе с экспериментальным результатом, полученным для тонкой пленки GaN. Обратим внимание на то, что, поскольку граничное тепловое сопротивление между слоями GaN и  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  мало [54], оно практически не влияет на полученное экспериментальное значение.

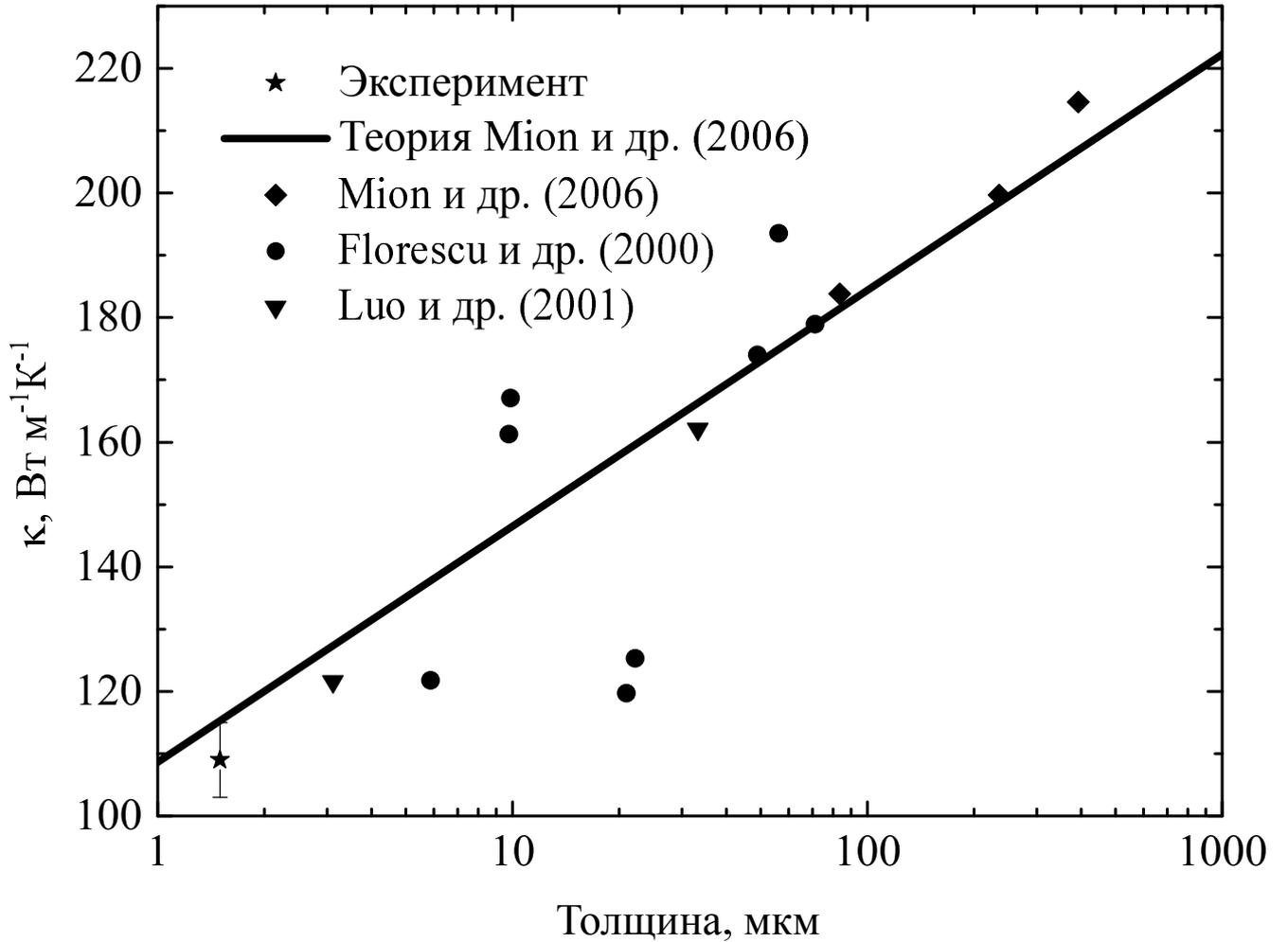


Рисунок 3.3 — Соотношение между теплопроводностью и толщиной пленки GaN при 300 К. Сплошная линия - теоретическая зависимость, предложенная в [24].

### 3.3 Теплопроводность AlGaN в рамках модели виртуального кристалла

Теоретическую зависимость теплопроводности сплава можно рассчитать в рамках модели виртуального кристалла [18; 92]. В ней разупорядоченный сплав  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  представляется как упорядоченный кристалл со средневзвешенными атомными массами и объемами GaN и AlN, взятыми с весом, равным атомной доле соответствующего металла. Величина теплопроводности рассчитывается в приближении Дебая как

$$\kappa = \frac{k_B}{2\pi^2 v_D} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tau dx, \quad (3.2)$$

где  $v_D$  — дебаевская скорость акустических фононов,  $\Theta$  — температура Дебая,  $x = \hbar\omega/k_B T$ ,  $\omega$  — частота фононов, а скорость рассеяния фононов  $\tau^{-1}$  определяется как сумма скоростей рассеяния фононов на поверхности образца  $\tau_b^{-1}$ , на точечных дефектах  $\tau_{\text{pd}}^{-1}$  и в ангармонических трехфононных процессах с перебросом  $\tau_U^{-1}$ . Скорость рассеяния на поверхности образца определяется как

$$\tau_b^{-1} = v_D/t, \quad (3.3)$$

где  $t$  — толщина кристалла. Скорость рассеяния в процессах переброса равна [12]

$$\tau_U^{-1} = \hbar\gamma^2 T \omega^2 \exp(-\Theta/3T)/M v_D^2 \Theta, \quad (3.4)$$

где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена (в случае AlN  $\gamma = 0.77$  [42]), а  $M$  — средняя атомная масса виртуального кристалла.

Скорость рассеяния на точечных дефектах определяется как

$$\tau_{\text{pd}}^{-1} = \delta^3 \Gamma \omega^4 / 4\pi v_D^3, \quad (3.5)$$

где  $\delta$  — средний атомный объем сплава, а  $\Gamma = \Gamma_{\text{imp}} + \Gamma_{\text{alloy}}$  — коэффициент рассеяния, слагаемые которого характеризуют рассеяние на примесях и составляющих сплава соответственно. Первое слагаемое  $\Gamma_{\text{imp}}$  для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  принимаем равным средневзвешенному из характерного для этих материалов по экспериментальным данным из работ [27; 42]:

$$\Gamma_{\text{imp}} = (1.3x + 3.2(1 - x))10^{-4}. \quad (3.6)$$

В свою очередь,  $\Gamma_{\text{alloy}}$  включает в себя слагаемые, обусловленные существованием в сплаве дефектов массы, локального объема и упругих постоянных. При этом, как показано в работе [92], для изотропного кристалла можно объединить два последних слагаемых и получить следующее выражение:

$$\Gamma_{\text{alloy}} = \sum x_j [((M_j - M)/M)^2 + \epsilon((\delta_j - \delta)/\delta)^2], \quad (3.7)$$

где  $x_j$ ,  $M_j$  и  $\delta_j$  — атомная доля, атомная масса и атомный объем одной из компонент сплава, а коэффициент, связывающий дефекты объема и упругих

Таблица 5 — Использованные для вычисления параметры решётки  $a$  и  $c$ , атомная масса  $M$ , атомный объем  $\delta$ , плотность  $\rho$  и упругие постоянные  $C_{ij}$  (из работы [93]) и вычисленные с помощью уравнения Кристоффеля дебаевская скорость фононов  $v_D$  и температура Дебая  $\Theta_D$ .

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$M$ (а.е.м.)	$\delta$ (см <sup>3</sup> /моль)	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )		
GaN	3.189	5.178	41.86	14.55	6.15		
AlN	3.112	4.928	20.49	13.65	3.266		
	$C_{11}$ (ГПа)	$C_{12}$ (ГПа)	$C_{13}$ (ГПа)	$C_{33}$ (ГПа)	$C_{44}$ (ГПа)	$v_D$ (м/с)	$\Theta$ (К)
GaN	374.2	141.4	98.1	288.6	98.3	4806	635.8
AlN	410.5	148.5	98.9	388.5	124.6	6976	951.5

ПОСТОЯННЫХ

$$\epsilon = 2((4 + 6.4\gamma)(1 + \nu)/(3(1 - \nu)))^2, \quad (3.8)$$

где  $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$  — коэффициент Пуассона. Дебаевская скорость  $v_D$  и температура Дебая  $\Theta$ , а также величина коэффициента  $\epsilon = 54$  были строго вычислены из скоростей акустических фононов продольной и поперечной поляризации. Скорости фононов в свою очередь были определены из экспериментальных значений упругих модулей с помощью решения уравнения Кристоффеля. Использованные в расчетах величины приведены в табл. 5.

Эффективная величина концентрации алюминия для структуры 1 ( $x = 0.75$ ) определена как средневзвешенное значение концентраций составляющих ее слоев. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 3.4, где приведена также вычисленная теоретическая зависимость теплопроводности сплава  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  в зависимости от концентрации алюминия.

Как видно из рис. 3.4, имеется удовлетворительное согласие между экспериментальными данными и теоретическими, что подтверждает возможность рассмотрения набора слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  как эффективного слоя со средневзвешенным значением  $x$ . Из сравнения величин скоростей рассеяния фононов следует, что наибольший вклад в уменьшение величины теплопроводности  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  оказывает рассеяние на дефектах, характеризуемых величиной  $\Gamma_{\text{alloy}}$ , неизбежно возникающих при формировании сплава. Вклад же рассеяния на примесях ( $\Gamma_{\text{imp}}$ ) на несколько порядков величины меньше, чем вклад рассеяния на составляющих сплава. Следует отметить, что вклад рассеяния на

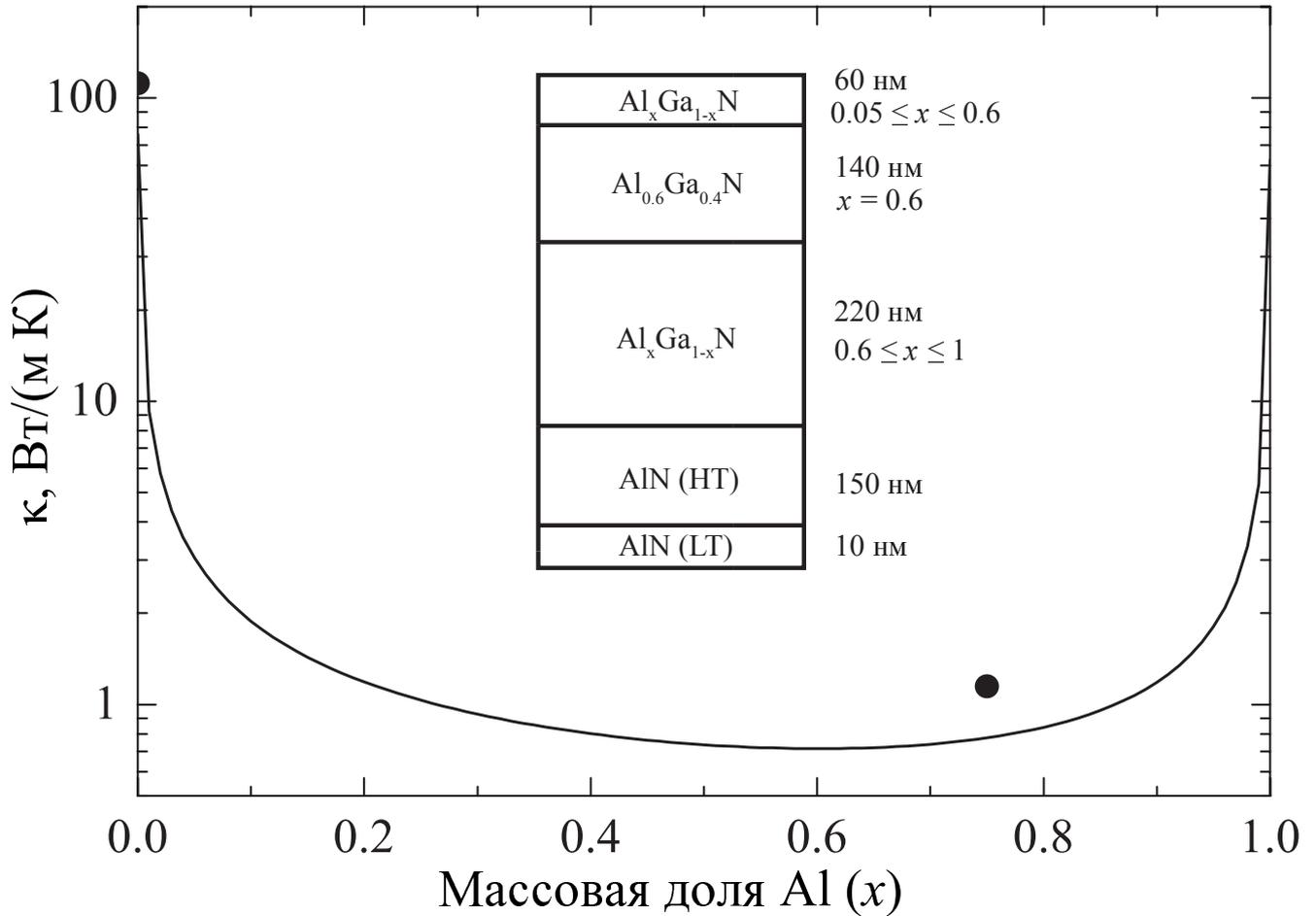


Рисунок 3.4 — Зависимость теплопроводности слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  толщиной 580 нм от массовой доли алюминия при комнатной температуре в рамках модели виртуального кристалла. Точкой отмечены измеренные значения теплопроводности. Вставка: схематичное изображение исследуемых буферных слоев.

дефекте массы на порядок больше, чем вклад рассеяния на дефектах локального объема и упругих постоянных — это находится в соответствии с тем, что атомные массы Al и Ga отличаются в 2.6 раза, в то время как их упругие постоянные и атомные объемы кристаллов AlN и GaN близки друг к другу. Вклад рассеяния на поверхности образца много меньше такового для рассеяния на дефектах, но много больше вклада процессов переброса, что объясняется малой толщиной исследуемого слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

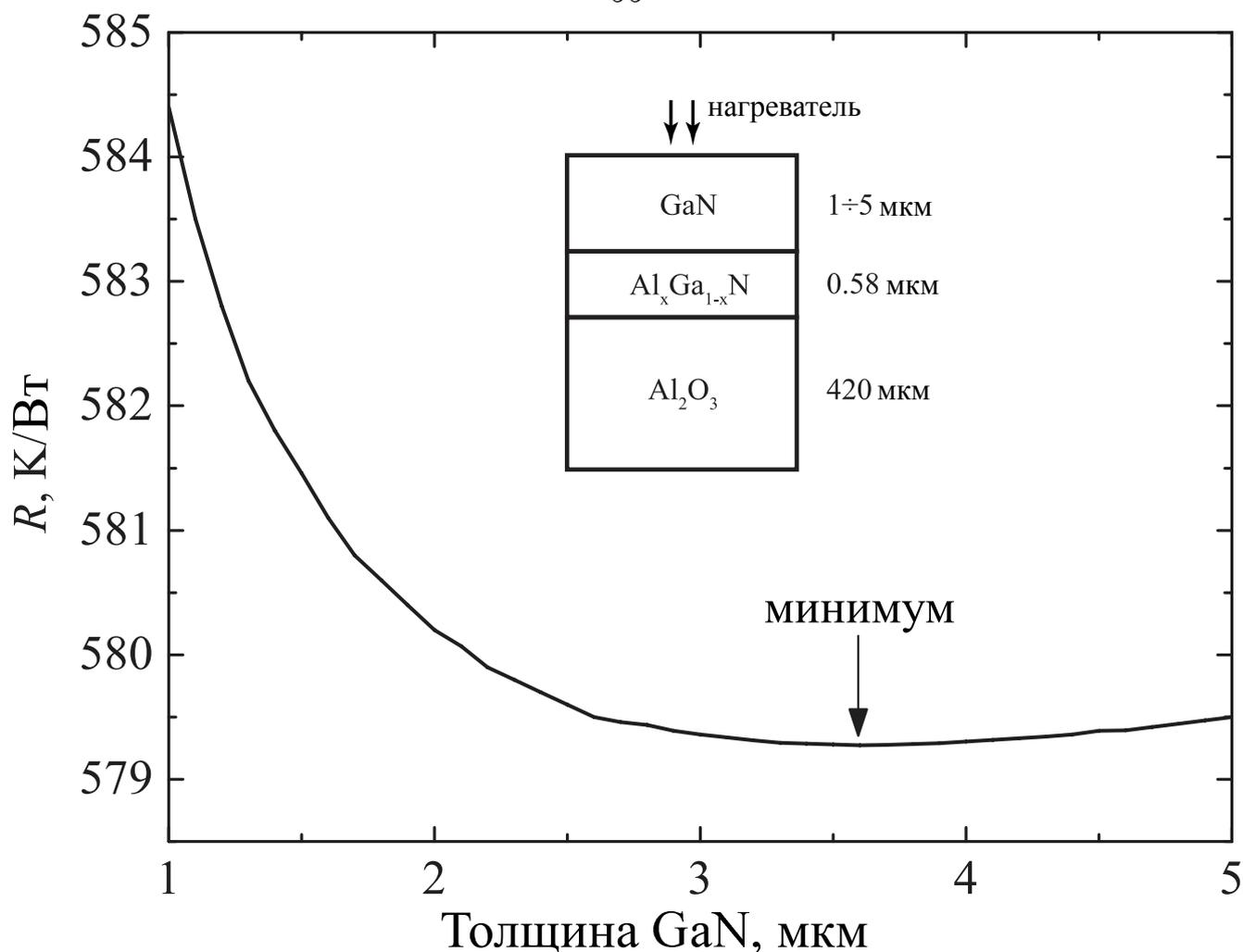


Рисунок 3.5 — Зависимость теплового сопротивления структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ . Точкой отмечен минимум сопротивления при толщине 3.6 мкм. Вставка: схематичное изображение смоделированной структуры.

#### 3.4 Моделирование теплопереноса в гетероструктуре GaN/AlGaN с целью определения ее оптимальных размеров

Проведено численное моделирование теплопереноса в структуре  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  на сапфире в компьютерной программе COMSOL Multiphysics 3.5a (программа для моделирования и расчетов, основанная на решении дифференциальных уравнений в частных производных). В качестве источника тепла использована область размером  $10 \text{ нм} \times 1 \text{ мм}$  на верхней поверхности слоя нитрида галлия. Тепловое сопротивление  $R$  определено как отношение разности температур на верхней и нижней поверхностях структуры к при-

кладываемой тепловой мощности. В качестве значений теплопроводности материалов взяты измеренные значения.

Зависимость теплового сопротивления структуры нитрида галлия на сапфире с буферными слоями от толщины слоя нитрида галлия представлена на рис. 3.5. Видно, что при малых толщинах слоя нитрида галлия слабое уширение теплового потока от области нагрева приводит к увеличению теплового сопротивления структуры. После достижения минимума теплового сопротивления на длине 3.6 мкм тепловое сопротивление структуры начинает расти из-за возрастающего теплового сопротивления непосредственно нитрида галлия. Можно заключить, что оптимальная толщина слоя нитрида галлия с точки зрения тепловой эффективности с учетом технологических особенностей роста составляет более 2 мкм.

### 3.5 Выводы по главе

Проведены измерения абсолютной величины теплопроводности слоев, составляющих гетероструктуру  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ . Измеренные значения составили  $1.15 \pm 0.05$  Вт/(м К) для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  и  $109 \pm 6$  Вт/(м К) для GaN. Полученный результат хорошо согласуется с литературными экспериментальными данными и теоретическими моделями. Сравнение эксперимента с теоретическим значением теплопроводности сплава  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  позволяет заключить, что с точки зрения тепловых свойств справедливо приближение набора слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  с разным содержанием алюминия эффективным слоем той же толщины со средневзвешенной массовой долей  $x$ . В результате моделирования теплопереноса в структуре определено, что при толщине слоя GaN в 3.6 мкм общее тепловое сопротивление структуры минимально.

#### 4. Фононная фокусировка в теплопроводности гексагональных политипов полупроводниковых кристаллов

Одним из эффектов, оказывающих влияние на величину теплопроводности полупроводниковых материалов, является эффект фононной фокусировки. Поскольку фононы переносят тепло с групповой скоростью, анизотропия упругих свойств, приводящая к анизотропии групповой скорости фононов, в конечном счете порождает анизотропию фононной теплопроводности.

Несмотря на большое количество работ, посвященных теплопроводности нитрида галлия, ни в одной из них не был рассмотрен эффект фононной фокусировки применительно к анизотропии теплопроводности этого материала. Подобный эксперимент провести непросто из-за особенностей роста GaN, необходимости тщательной пробоподготовки и сложности достижения режима чисто диффузного граничного рассеяния, для объемных кристаллов наступающего, как правило, в области низких температур. Тем не менее, этот эффект представляет практическую значимость, поскольку в наноразмерных структурах режим граничного рассеяния наступает при более высоких температурах.

В данной главе рассмотрена методика вычисления низкотемпературной теплопроводности гексагональных кристаллов с учетом фононной фокусировки и приведены результаты расчета для GaN типа вюрцита и близких к нему по упругим свойствам гексагональных политипов InN, AlN, SiC. В разделе 4.1 описана суть эффекта фононной фокусировки и дан краткий экскурс в историю вопроса. В разделе 4.2 описано нахождение скоростей звука в кристалле как решений уравнения Кристоффеля. В разделе 4.3 описаны особенности, возникающие в групповой скорости гексагональных кристаллов. В разделе 4.4 описана методика вычисления теплопроводности кристаллов с учетом фононной фокусировки в общем случае, а в разделе 4.5 она применена для расчета теплопроводности образцов в форме стержней с круглым и прямоугольным поперечным сечением.

## 4.1 Эффект фононной фокусировки

Экспериментально эффект фононной фокусировки наиболее явно проявляется в режиме диффузного граничного рассеяния, когда фононы могут переместиться от одной поверхности кристалла до другой не испытав рассеяния в объеме, то есть, когда вклад в теплопроводность рассеяния фононов на границе много больше вклада остальных процессов фононного рассеяния. Выражение для теплопроводности образца бесконечной длины в режиме граничного рассеяния было получено Казимиром [94]

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v_C \Lambda_C, \quad (4.1)$$

где  $C_v$  — удельная теплоемкость решетки на единицу объема,  $v_C$  — Казиминова скорость звука, а  $\Lambda_C$  — эффективная (казиминова) длина свободного пробега фононов, определяемая геометрией образца. Так, для образца в форме стержня с круглым поперечным сечением  $\Lambda_C$  равна диаметру стержня, а для бруска с квадратным поперечным сечением со стороной  $D$   $\Lambda_C \approx 1.115D$ .

Для объемных кристаллов режим граничного рассеяния наступает при температурах ниже  $\Theta/30$  [6]. Тем не менее, в случае тонких пленок или нанопроводов размерами порядка нанометров граничное рассеяние вносит ощутимый вклад в теплоперенос даже при комнатных температурах [95], а вместе с ним в таких структурах проявляется и эффект фононной фокусировки [96]. Поскольку эффективность теплоотвода непосредственно влияет на производительность и срок службы элементов и устройств современной полупроводниковой электроники, исследование влияния эффекта фононной фокусировки на теплопроводность полупроводниковых структур представляется важным не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения.

Теория эффекта фононной фокусировки была построена в результате низкотемпературных экспериментов по прохождению тепловых импульсов в кристаллах LiF и KCl [97], хотя сам эффект наблюдался и ранее в кристаллах кремния, германия и NaF [98; 99]. Первоначально было обнаружено, что в этих кристаллах продольные и поперечные акустические фононы распространяются с разной интенсивностью вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ .

Эффект фононной фокусировки можно рассмотреть в рамках теории упругости. Фазовая скорость фонона  $\vec{s}$  коллинеарна с его волновым вектором  $\vec{k}$ , но перенос тепловой энергии происходит с групповой скоростью  $\vec{v}$ , равной [100]

$$\vec{v} = \nabla \vec{s}. \quad (4.2)$$

Соответственно, в упруго анизотропной среде направления групповой и фазовой скоростей фононов в общем случае не совпадают. Таким образом, даже в случае равномерного углового распределения волновых векторов групповые скорости распределены неравномерно. Это приводит к тому, что интенсивность разных фононных мод усиливается либо ослабевает вдоль различных направлений, что приводит к анизотропному распространению тепловой энергии, т.е. к анизотропии теплопроводности, обусловленной упругими свойствами кристалла.

Эффект фононной фокусировки изучен в контексте распределения интенсивности фононов в ряде материалов, в частности, в кремнии [101], германии [102], арсениде галлия [103], сапфире и кварце [104]. Кроме того, показана возможность фононной визуализации этого эффекта при помощи смещения источника нагрева [105] и при помощи сверхтекучего гелия-4 [106].

Существует ряд работ и по влиянию фонной фокусировки на теплопроводность. Первое исследование такого рода было проведено МакКарди, Марисом и Элбаумом [107] для кристаллов кремния и  $\text{CaF}_2$ , обладающих кубической симметрией. Они измерили теплопроводности при низких температурах ряда образцов в форме брусков, при этом разные образцы имели различную ориентацию граней относительно кристаллографических осей. Было обнаружено, что низкотемпературная теплопроводность кремния анизотропна вплоть до 50 %, будучи максимальной вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  и минимальной вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , где происходят соответственно фононная фокусировка и дефокусировка. В случае  $\text{CaF}_2$  зависимость теплопроводности  $\kappa$  от направления ведет себя прямо противоположным образом. Обобщив теорию Казимира на случай анизотропной среды, МакКарди, Марис и Элбаум [107; 108] также вычислили эффект фононной фокусировки для ряда кубических кристаллов (а именно, кремния, алмаза,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ), получив хорошее согласие с экспериментальными данными.

Недавно эффект фононной фокусировки был исследован экспериментально в изотопически обогащенном кремнии [109]. В подобных кристаллах рассеяние фононов на границе преобладает над другими типами фононного рассеяния вплоть до более высоких температур, что позволило крайне точно определить влияние эффекта фононной фокусировки на теплопроводность. Полученное отношение  $\kappa$  вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  составило 38 % для образцов в виде стержней с длиной порядка 40 мм и квадратным сечением размера  $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>. Этот экспериментальный результат очень точно согласуется с имеющимися теоретическими расчетами [108]. При температурах выше 31 К,  $\kappa$  становится изотропной, но, тем не менее, ощутимо зависит от величины граничного рассеяния [109].

Влияние фононной фокусировки на температурную зависимость теплопроводности кремния было теоретически изучено в работе [110] при помощи решения транспортного уравнения Больцмана (ТУБ) в рамках модели Каллуэя. Расчет не воспроизвел уменьшения влияния фононной фокусировки на величину теплопроводности с ростом температуры, но, тем не менее, дал верное значение для величины эффекта фононной фокусировки в режиме граничного рассеяния при низких температурах. Цикл работ теоретической группы, руководимой И. Г. Кулеевым из Института физики металлов УрО РАН, по фокусировке фононов и её влиянию на распространение фононов в кубических кристаллах, граничное рассеяние и решеточную теплопроводность объёмных материалов и наноструктур приведен в [111].

Ли и Минго [96] вычислили температурную зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  нанопроводов  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  в рамках первопринципного подхода к решению фононного ТУБ с учетом эффекта фононной фокусировки. Расчет показал, что даже в случае образцов с толщинами более 1 микрона и при температурах выше комнатной величина теплопроводности сильно зависит от ориентации кристалла. Так, например, для  $\kappa$  нанопровода  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  толщиной 100 нм при комнатной температуре теплопроводность в направлении  $\langle 001 \rangle$  на 16 % выше, чем в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Поскольку в подобном сплаве сильное рассеяние на примесях приводит к увеличенному вкладу в теплоперенос низкочастотных фононов, последние играют первостепенную роль в фононной фокусировке и анизотропии теплопроводности в нанопроводах  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ .

Несмотря на то, что большая часть исследований влияния эффекта фононной фокусировки на теплопроводность посвящена кубическим кристаллам, есть ряд исследований и для кристаллов с гексагональным типом решетки. Так, МакКарди [112] провел расчет теплопроводности ряда гексагональных металлов (а именно, кадмия, таллия, цинка и циркония) и кристаллов гелия-4. Было обнаружено, что теплопроводность и для них является анизотропной: её значение в большинстве случаев меняется в пределах десятков процентов, хотя в случае таллия достигает отличия в 250 %. Кроме этого, относительно недавно Эвери и Мажнев [113] подробно описали влияние различных каустик фононной фокусировки на фононный теплоперенос в режиме граничного рассеяния. Они показали, что теплопроводность логарифмически расходится при приближении к каустике внешнего конического преломления, наблюдаемой в кристаллах с определенным соотношением упругих постоянных. При этом для более характерных для кристаллов каустик величина теплопроводности остается конечной.

Как показано во введении, гексагональные политипы III-нитридов и карбида кремния, а именно GaN, AlN, InN типа вюрцита и 4H-, 6H-SiC, представляют основной интерес с точки зрения практического применения. Из всех этих материалов эффект фононной фокусировки был рассмотрен только для кубического политипа нитрида галлия [114]. Насколько известно автору работы, на данный момент нет экспериментальных работ, посвященных исследованию влияния фононной фокусировки на теплопроводность гексагональных полупроводниковых материалов. Из этого следует, что исследование влияния эффекта фононной фокусировки на теплопроводность этих материалов является важной с прикладной и фундаментальной точек зрения задачей.

В этой главе рассмотрена методика вычисления теплопроводности гексагональных кристаллов с учетом эффекта фононной фокусировки в режиме граничного рассеяния. Вычислены угловые зависимости теплопроводности GaN, AlN, InN типа вюрцита и 4H-, 6H-SiC для образцов в форме стержней круглого и прямоугольного сечений.

## 4.2 Скорость звука в кристаллах

Известно, что в кристалле напряжение  $\sigma_{ij}$  связано с деформацией  $\epsilon_{kl}$  через обобщенный закон Гука [115]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}, \quad (4.3)$$

где  $C_{ijkl}$  - тензор упругих постоянных четвертого ранга.

Скорость монохроматической плоской звуковой волны в кристалле связана с упругими модулями и плотностью через уравнение Кристоффеля [100]

$$(M_{ij} - \rho s \delta_{ij})p_j = 0, \quad (4.4)$$

где  $M_{ij} = q_k C_{iklj} q_l$  — компоненты матрицы Кристоффеля, вычисляемой из упругих постоянных при помощи орт  $\vec{q}$ ,  $\rho$  — плотность кристалла,  $\delta_{ij}$  — функция Кронекера, а  $p_j$  — поляризация волны. Таким образом, задача вычисления скоростей звука в кристалле сводится к нахождению собственных значений матрицы Кристоффеля.

Тензор упругих постоянных с помощью нотации Фойгта можно представить в виде матрицы  $6 \times 6$ . В случае гексагонального кристалла она содержит 5 независимых компонент:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2.$$

Аналитическое решение уравнения Кристоффеля в этом случае известно [116]:

$$s_1^2 = (C_{66} \sin^2 \theta + C_{44} \cos^2 \theta) / \rho, \quad (4.5)$$

$$s_{0,2}^2 = \{(C_{11} + C_{44}) \sin^2 \theta + (C_{33} + C_{44}) \cos^2 \theta \pm [((C_{11} - C_{44}) \sin^2 \theta - (C_{33} - C_{44}) \cos^2 \theta)^2 + (2(C_{13} + C_{44}) \sin \theta \cos \theta)^2]^{1/2}\} / 2\rho, \quad (4.6)$$

где  $\theta$  — угол между волновым вектором и кристаллографической осью  $c$ , в вычислениях удобно использовать его как зенитный угол сферической системы координат. Далее в тексте этот угол будет отсчитываться от оси  $c$ , если не оговорено иное. Нижний индекс фазовой скорости обозначает поляризацию волны. Индекс 0 соответствует квазипродольной моде L, 1 — чисто поперечной моде T1, а 2 — квазипоперечной моде T2. В силу гексагональной симметрии скорости звука изотропны в базальной плоскости, поэтому в выражения фазовых скоростей не входит азимутальный угол.

Зная угловую зависимость фазовых скоростей, в рамках модели Дебая можно вычислить скорость Казимира  $v_C$ , скорость Дебая  $v_D$ , удельную теплоемкость на единицу объема  $C_v$  и температуру Дебая  $T_D^{\text{el}}$  как [117]

$$v_C = \frac{\langle s^{-2} \rangle}{\langle s^{-3} \rangle} \quad (4.7)$$

$$v_D = (\langle s^{-3} \rangle)^{-1/3} \quad (4.8)$$

$$C_v = k_B \frac{2\pi^2}{5} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 v_D^{-3} \quad (4.9)$$

$$T_D^{\text{el}} = v_D \left( \frac{6\pi^2}{V_0} \right)^{1/3} \frac{\hbar}{k_B}, \quad (4.10)$$

где  $T$  — температура,  $V_0$  — атомный объем, а  $\langle s^{-2} \rangle$  и  $\langle s^{-3} \rangle$  — обратные квадраты и обратные кубы фазовых скоростей всех мод, усредненные по полному телесному углу ( $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ ,  $0 < \theta < \pi$ ,  $0 < \phi < 2\pi$ ):

$$\langle s^{-n} \rangle = \frac{1}{3} \frac{1}{4\pi} \sum_j \int_{\Omega} \frac{d\Omega}{s^n(\vec{k}j)}. \quad (4.11)$$

В случае гексагональных кристаллов атомный объем определен как  $V_0 = \sqrt{3}a^2c/2n$ , где  $a$  и  $c$  — постоянные решетки, а  $n$  — количество атомов в элемен-

тарной ячейке. Эти значения для исследуемых кристаллов приведены в таблице 6.

С помощью выражений 4.5–4.6 вычисляется зависимость скоростей всех фононных мод от направления волнового вектора. После этого можно вычислить скорость Казимира  $v_C$ , скорость Дебая  $v_D$ , удельную теплоемкость на единицу объема  $C_v$  и температуру Дебая  $T_D^{\text{el}}$  при помощи формул 4.7–4.10. Результат таких вычислений для полного телесного угла на сетке с шагом  $h = 0.18^\circ$  для 4H- и 6H- карбида кремния и нитридов галлия, алюминия, индия типа вюрцита приведен в табл. 7. Упругие постоянные 4H-SiC были определены исходя из того, что соотношение между упругими постоянными 4H- и 6H-SiC не зависит от температуры и равно полученному в работе [123]. Ожидаемо, для материалов с более тяжелыми атомами получены меньшие значения скоростей звука и, соответственно, меньшие значения температуры Дебая и большие значения теплоемкости.

### 4.3 Особенности поверхности групповой скорости

Подставляя выражения фазовых скоростей в уравнение 4.2, можно получить аналитические выражения для составляющих групповых скоростей —  $v_z$ , параллельной кристаллографической оси  $c$ , и перпендикулярной ей  $v_\perp$ :

$$v_{1z} = \frac{C_{44} \cos \theta}{\rho s_1}, \quad v_{1\perp} = \frac{C_{66} \sin \theta}{\rho s_1} \quad (4.12)$$

Таблица 6 — Свойства решеток исследуемых кристаллов;  $a$  и  $c$  — параметры решетки, а  $n$  — количество атомов в элементарной ячейке.

Кристалл	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$n$	Ref.
GaN	3.189	5.186	4	[118]
4H-SiC	3.073	10.053	8	[119]
6H-SiC	3.081	15.117	12	[120]
InN	3.533	5.693	4	[121]
AlN	3.112	4.982	4	[122]

Таблица 7 — Значения упругих постоянных из работы [124] и вычисленные скорость Казимира  $v_C$ , скорость Дебая  $v_D$ , теплоемкость  $C_v/T^3$  и температура Дебая  $T_D^{\text{el}}$  ряда гексагональных кристаллов при температуре 0 К.

		GaN	4H-SiC	6H-SiC	InN	AlN
$\rho$	(г см <sup>-3</sup> )	6.15	3.12	3.12	6.81	3.23
$C_{11}$	(ГПа)	376.4	474.9	469.3	226.7	411.6
$C_{13}$	(ГПа)	99.1	48.3	48.3	94.4	99.4
$C_{33}$	(ГПа)	387.1	508.7	514.3	225.8	385.5
$C_{44}$	(ГПа)	98.5	140.3	143.8	48.3	124.1
$C_{66}$	(ГПа)	117	193.0	188.9	54.7	131.3
$v_C$	(10 <sup>5</sup> см с <sup>-1</sup> )	4.572	7.822	7.841	2.989	6.814
$v_D$	(10 <sup>5</sup> см с <sup>-1</sup> )	4.791	8.116	8.130	3.172	7.105
$C_v/T^3$	(эрг К <sup>-4</sup> см <sup>-3</sup> )	11.122	2.288	2.276	38.318	3.411
$T_D^{\text{el}}$	(К)	633.4	1111.4	1110.4	379.7	967.7

$$v_{0,2z} = \left\{ (C_{33} + C_{44}) \cos \theta \pm \frac{2(C_{13}+C_{44})^2 \sin^2 \theta \cos \theta - (C_{33}-C_{44}) \cos \theta ((C_{11}-C_{44}) \sin^2 \theta - (C_{33}-C_{44}) \cos^2 \theta)}{\sqrt{((C_{11}-C_{44}) \sin^2 \theta - (C_{33}-C_{44}) \cos^2 \theta)^2 + (2(C_{13}+C_{44}) \sin \theta \cos \theta)^2}} \right\} / 2\rho s_{0,2} \quad (4.13)$$

$$v_{0,2\perp} = \left\{ (C_{11} + C_{44}) \sin \theta \pm \frac{2(C_{13}+C_{44})^2 \sin \theta \cos^2 \theta + (C_{11}-C_{44}) \sin \theta ((C_{11}-C_{44}) \sin^2 \theta - (C_{33}-C_{44}) \cos^2 \theta)}{\sqrt{((C_{11}-C_{44}) \sin^2 \theta - (C_{33}-C_{44}) \cos^2 \theta)^2 + (2(C_{13}+C_{44}) \sin \theta \cos \theta)^2}} \right\} / 2\rho s_{0,2} \quad (4.14)$$

Значение и направление групповой скорости, соответствующей волновому вектору  $k$ , составляет:

$$v = \sqrt{v_z^2 + v_{\perp}^2}, \quad (4.15)$$

$$\theta_v = \arctan \left( \frac{v_{\perp}}{v_z} \right). \quad (4.16)$$

На рис. 4.1 приведены зависимости величин и направлений фазовой и групповой скоростей фононов от направления волнового вектора для нитрида галлия типа вюрцита. Из рисунка 4.1(б) видно, что в поверхности групповой скорости в направлении около 45° к оси  $c$  возникает особенность, так называемый касп. В его окрестности оказываются сонаправлены три (в двух точках - два) вектора групповой скорости, порожденные различными волновыми векторами.

Для иллюстрации особенностей поверхности групповых скоростей обратимся к рисунку 4.1(д). На нем изображено соотношение между направления-

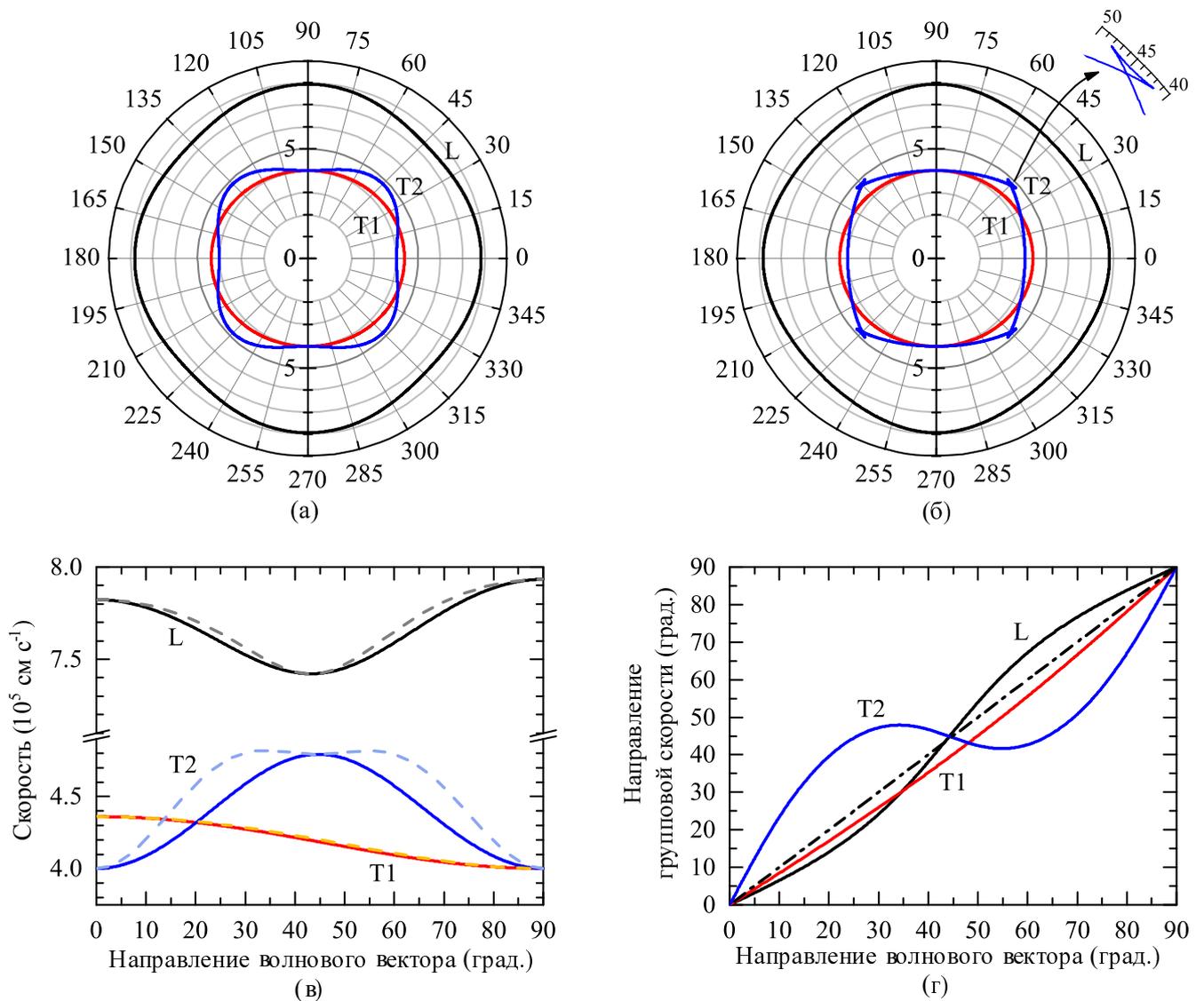


Рисунок 4.1 — Фазовые  $\vec{s}$  и групповые  $\vec{v}$  скорости (в  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$ ) в GaN типа вюрцита: угловые зависимости (а) фазовых и (б) групповых скоростей, на выноске показан касп моды T2 в увеличенном масштабе; зависимость фазовых (сплошные линии) и групповых (пунктирные линии) скоростей от направления волнового вектора  $\vec{k}$  (в); соотношение между направлениями групповой скорости и волнового вектора (г), где штрих-пунктирной линией показаны сонаправленные направления. Все углы указаны относительно кристаллографической оси  $a$ .

ми групповой скорости и волнового вектора. Видно, что при некоторых углах (точках сонаправленности) эти вектора сонаправлены. Для рассматриваемых гексагональных кристаллов этими углами являются  $0^\circ$  и  $90^\circ$  для всех фононных мод, а также  $\theta_2$  для моды T2 и  $\theta_6$  для моды L, равные:

$$\theta_2 = \arctan \sqrt{\frac{C_{13} + C_{33}}{C_{13} + C_{11}}}, \quad (4.17)$$

$$\theta_6 = \arctan \sqrt{\frac{2C_{44} + C_{13} - C_{33}}{2C_{44} + C_{13} - C_{11}}}. \quad (4.18)$$

Значения этих углов приведены в таблице 8. Наличие точек сонаправленности подсказывает, что в их окрестности мы можем ожидать аномальное поведение интенсивности фононов. Если производная угла групповой скорости моды по углу волнового вектора меньше единицы, то происходит ее фокусировка (в силу того, что распределение векторов групповой скорости плотнее распределения волновых векторов), в обратном случае происходит дефокусировка моды. Примеры подобного поведения можно наглядно наблюдать на том же рисунке 4.1(d). Так, мода L дефокусирована при угле  $\theta_6$ , но мода T2 не просто сфокусирована при очень близком к нему угле  $\theta_2$  — она сильно увеличивает свою интенсивность за счет ребра возврата и, по сути, утроения числа волновых векторов в этом направлении. При углах  $0^\circ$  и  $90^\circ$  поведение этих мод обратно — мода L сфокусирована, а мода T2 дефокусирована. При этом мода T1 сфокусирована в направлении  $90^\circ$  и дефокусирована в направлении  $0^\circ$ . Интуитивно кажется, что такое распределение векторов групповой скорости должно привести к росту теплопроводности относительно изотропного случая в направлении точек сонаправленности (около  $45^\circ$ ) и ее уменьшению в направлениях вдоль и перпендикулярно оси  $c$ , причем теплопроводность вдоль нее может оказать-

Таблица 8 — Точки сонаправленности исследуемых кристаллов, измеренные относительно оси  $c$ .

Кристалл	$\theta_2$	$\theta_6$
GaN	45.32	46.79
4H-SiC	45.90	47.98
6H-SiC	46.19	49.15
InN	44.96	44.63
AlN	44.25	37.58

ся немного меньше теплопроводности перпендикулярно ей. Следует отметить, что качественно поведение групповых скоростей фононных мод в исследуемых кристаллах похоже, за исключением отсутствия ребра возврата в AlN (к этому факту мы обратимся позже, при анализе полученных зависимостей теплопроводности).

#### 4.4 Учет эффекта фононной фокусировки в теплопроводности

Для вычисления теплопроводности с учетом фононной фокусировки воспользуемся моделью, предложенной в работе [107]. Рассмотрим образец как бесконечно длинный стержень с постоянным сечением. Координату  $X_1$  определим как положение на окружности образца, а координату  $X_3$  будем измерять вдоль оси стержня. При условии того, что температурный градиент вдоль образца однороден, температура для всех точек внутри образца с одним значением координаты  $X_3$  одинакова, и рассеяние фононов на границах образца абсолютно диффузно, можно определить величину теплопроводности в направлении  $X_3$  как:

$$\kappa = \frac{1}{2A} \sum_{\vec{k}j} \hbar \omega(\vec{k}j) \frac{\partial N(\vec{k}j)}{\partial T} I(\vec{k}j), \quad (4.19)$$

$$I(\vec{k}j) = \int_{X_1} \vec{n}(X_1) \cdot \vec{v}(\vec{k}j) \lambda_3^2(\vec{k}j X_1) dX_1, \quad (4.20)$$

где  $A$  — площадь поперечного сечения,  $\omega(\vec{k}j)$  — частота фононы,  $j$  — поляризация фононной моды,  $N$  — функция распределения Бозе-Эйнштейна,  $I$  — интеграл по координате  $X_1$ ,  $\vec{n}(X_1)$  — единичный вектор нормали к поверхности образца, а  $\lambda_3^2(\vec{k}j X_1)$  — расстояние, которое фонон преодолевает перед столкновением с поверхностью образца.

Считая образец достаточно большим, в уравнении (4.19) можно перейти от суммирования фононов к интегрированию по всем волновым векторам в полном телесном угле. Поскольку переход в режим граничного рассеяния происходит при низких температурах, кажется логичным перейти к линейному закону дисперсии фононов  $\omega(\vec{k}j) = s(\vec{k}j)k$ . Известно, что в AlN с решеткой типа

цинковой обманки порядка 60% акустических фононов хорошо описываются линейным законом дисперсии [125]. Определим верхнюю границу частот фононов и, соответственно, температур, при которых это приближение позволительно для исследуемых кристаллов. Известно, что наибольший вклад в теплоперенос вносят фононы с частотой  $\omega \sim 3.8k_B T/\hbar$  [6]. Соответственно, можно считать достоверным линейный закон дисперсии вплоть до температуры  $T \sim \hbar\omega^*/3.8k_B$ . Из известных кривых дисперсии фононов для исследуемых материалов ([126; 127] для GaN; [128; 129] для SiC; [130; 131] для InN; и [127] для AlN) видно, что верхний температурный предел для такого приближения составляет 60 К в случае GaN, 130 К в случае SiC, 40 К для InN и 110 К для AlN. При более высоких температурах необходимо учитывать нелинейное соотношение между  $\omega$  и  $\vec{k}$ . Как показано, например, в работах [96; 132], влияние дисперсии на фокусировку фононов может быть важно в наноструктурах при относительно высоких температурах.

Частная производная распределения  $N$  равна

$$\frac{\partial N(\vec{k}j)}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}. \quad (4.21)$$

Таким образом, можно представить уравнение (4.19) в следующем виде:

$$\kappa = \frac{k_B}{2A} \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \sum_j \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \int_{\Omega} \frac{I(\vec{k}j)}{s^3(\vec{k}j)} d\Omega dx, \quad (4.22)$$

где  $x$  — это стандартная замена  $x = \hbar\omega/k_B T$ .

При низких температурах верхний предел интеграла по  $x$  стремится к бесконечности. В таком случае его значение известно и равно  $4\pi^4/15$ . Подстановка теплопроводности из уравнения 4.9 позволяет получить удобную для численного интегрирования формулу низкотемпературной теплопроводности бесконечно длинного упруго анизотропного кристалла:

$$\kappa = \frac{C_v v_D^3}{24\pi A} \sum_j \int_{\Omega} \frac{I(\vec{k}j)}{s^3(\vec{k}j)} d\Omega. \quad (4.23)$$

## 4.5 Вычисление теплопроводности кристаллов

### 4.5.1 Образец с круглым сечением

Для вычисления теплопроводности для конкретного образца нужно определить значение интеграла  $I$ , зависящее от геометрии образца. Так, в случае круглого образца оно составляет:

$$I_o(\vec{k}j) = \frac{16R^3}{3} \frac{v_3^2(\vec{k}j)}{v_1(\vec{k}j)}, \quad (4.24)$$

где  $v_3(\vec{k}j)$  — составляющая групповой скорости в направлении оси стержня,  $v_1(\vec{k}j)$  — составляющая групповой скорости, лежащая в сечении образца, а  $R$  — радиус образца.

Для того, чтобы учесть конечную длину образца, нужно уменьшить величину теплопроводности на некую поправку на длину. Мы принимаем ее в виде, предложенном в работе [107]:

$$\Delta\kappa = \frac{C_v v_D^3}{24\pi A} \sum_j \int_{\Omega'} \frac{\Delta I(\vec{k}j)}{s^3(\vec{k}j)} d\Omega, \quad (4.25)$$

$$\Delta I(\vec{k}j) = \int_{X_1} \vec{n}(X_1) \cdot \vec{v}(\vec{k}j) (\lambda_3(\vec{k}j X_1) - \frac{L}{2})^2 dX_1. \quad (4.26)$$

Штрих на телесном угле, по которому производится интегрирование, означает, что в поправку мы включим только те фононы, чьи волновые вектора лежат вблизи оси стержня, так, что соответствующие им фононы пролетят от одного торца образца до другого, не испытав рассеяния на его поверхности. Интеграл  $\Delta I$  можно взять аналитически, в случае круглого стержня он равен:

$$\Delta I_o(\vec{k}j) = \frac{16R^3}{3} \frac{v_3^2(\vec{k}j)}{v_1(\vec{k}j)} + \pi L R^2 v_3(\vec{k}j) + \frac{L^2 R v_1(\vec{k}j)}{2}. \quad (4.27)$$

Для того, чтобы наиболее наглядно продемонстрировать эффект фононной фокусировки, определим коэффициент усиления  $A_k = \kappa/\kappa_C$ , где  $\kappa_C$  —

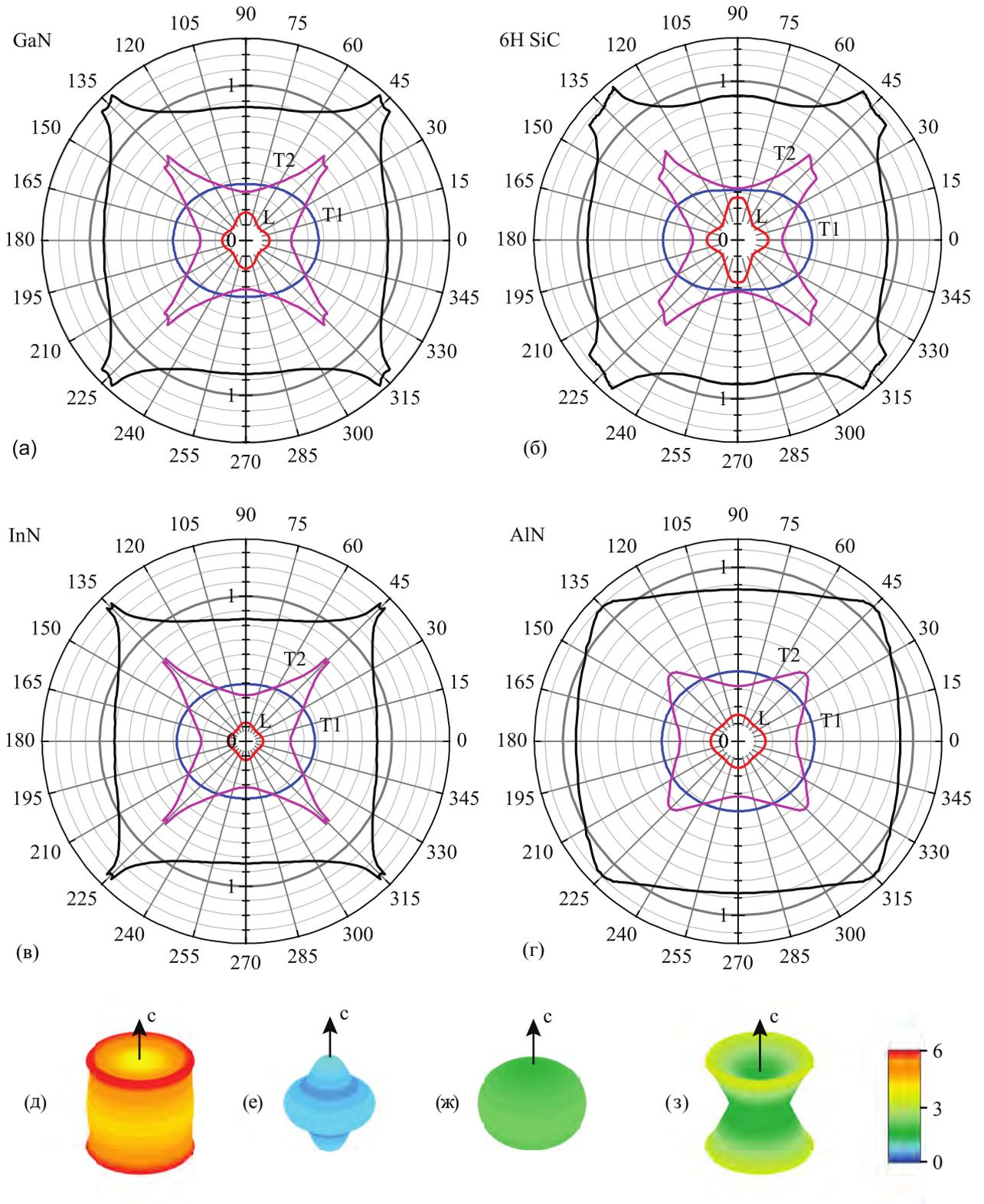


Рисунок 4.2 — Угловая зависимость значения теплопроводности (нормированная на  $\kappa_C$ ) и вклады различных мод с учетом эффекта фононной фокусировки для образцов круглого сечения диаметром 3 мм и длиной 30 мм (а) GaN, (б) 6H-SiC, (в) InN, (г) AlN. Углы указаны относительно оси  $a$ . Поверхности полной теплопроводности (д) и вкладов мод L (е), T1 (ж), T2 (з) в случае GaN (шкала справа дает значения теплопроводности в  $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$  при температуре 1 К).

изотропная величина теплопроводности по Казимиру, определенная из уравнения 4.1. В случае круглого стержня, длина свободного пробега  $\Lambda_C$  равна диаметру стержня. Для того, чтобы и в ней учесть конечную длину образца, в случае соотношения между длиной образца и его диаметром как 10 к 1 следует умножить эту величину на 0,926 [133].

Вычисление зависимости величины теплопроводности от направления относительно оси  $c$  (перпендикулярной ей теплопроводность изотропна) было проведено для образцов круглого сечения диаметром  $D = 3$  мм и длиной  $L = 30$  мм с шагом  $h = 0.5^\circ$  в диапазоне от  $40^\circ$  to  $50^\circ$  к оси  $c$  и  $h = 2^\circ$  вне него. Результат вычислений теплопроводности и вкладов в нее различных мод проиллюстрирован на рисунке 4.2 как зависимость  $A_k$  от ориентации оси образца. Видно, что качественно зависимости теплопроводности от направления для всех рассматриваемых кристаллов похожи. При этом следует отметить, что полученный характер анизотропии теплопроводности совпадает с тем, что мы ожидали получить, анализируя интенсивность фононов, основываясь на зависимости направления групповой скорости от волнового вектора в разделе 4.4. Во всех кристаллах наблюдается подавление теплопроводности в направлениях вдоль оси  $c$  и перпендикулярно ей и рост теплопроводности в направлении около  $45^\circ$  к оси  $c$ .

Основной вклад в общее значение теплопроводности вносят более медленные поперечные моды, что находится в соответствии с уравнением 4.23 — вклад в теплопроводность обратно пропорционален квадрату фазовой скорости моды. В таблице 9 приведены усредненные по телесному углу вклады мод в теплопроводность, вклад моды L во всех материалах лежит в диапазоне 10–20%, а вклады мод T1 и T2 близки и составляют порядка 40–45%. При этом анизотропия теплопроводности в основном обусловлена фокусировкой моды T2 в направлении  $\theta_2$ , хотя он несколько скомпенсирован дефокусировкой моды L в близком направлении  $\theta_6$ . В направлении оси  $c$  поперечные моды T1 и T2 дефокусированы, что приводит к уменьшению значения теплопроводности несмотря на сфокусированную моду L. Перпендикулярно же оси  $c$  сфокусирована не только продольная мода, но и поперечная T1, что приводит к тому, что теплопроводность в базальной плоскости оказывается больше, чем вдоль оси  $c$ .

Численные значения изотропной величины теплопроводности и коэффициента усиления  $A_k$  для ряда направлений приведены в таблице 10. Материалы

Таблица 9 — Средние вклады мод (в %) в теплопроводность образцов круглого сечения диаметром 3 мм и длиной 30 мм.

Кристалл	L	T1	T2
GaN	14.56	42.70	42.74
4H-SiC	17.97	38.97	43.06
6H-SiC	18.06	39.58	42.35
InN	11.46	44.78	43.76
AlN	14.72	43.49	41.78

с более тяжелыми атомами ожидаемо обладают большей величиной теплопроводности, чем с легкими, из-за их более высокой теплоемкости и более низкой температуры Дебая.

Для лучшей иллюстрации характера поведения теплопроводности вблизи направления  $\theta_2$  стоит обратиться к поведению направлений групповой скорости моды, вносящей наибольший вклад в анизотропию. На рисунке 4.3 изображены направления групповых скоростей в окрестности  $\theta_2$ . Все исследуемые материалы (кроме AlN) проявляют ребро возврата в поверхности групповой скорости. Наиболее широкое оно в SiC, около  $13^\circ$ , и наиболее узкое в InN, менее  $2^\circ$ . В соответствии с неравенством (39) из работы [112], поверхность групповой скорости моды T2 в AlN в окрестности  $\theta_2$  не обладает ребром возврата, поэтому в нем не так резко возрастает теплопроводность в этом направлении, хотя увеличенная интенсивность фононов все равно приводит к увеличению теплопроводности на величину около 25% по сравнению со значением теплопроводности вдоль оси  $c$ .

Следует отметить, что во всех материалах наблюдается выделенное направление вблизи  $60^\circ$  к оси  $c$ , где вклады обеих поперечных под сравниваются друг с другом, а величина теплопроводности с учетом фононной фокусировки

Таблица 10 — Значения изотропной величины теплопроводности  $k_C$  при температуре 1 К и коэффициента усиления  $A_k$  для ряда направлений в случае образцов круглого сечения диаметром 3 мм и длиной 30 мм. Углы указаны относительно кристаллографической оси  $c$ .

Кристалл	$k_C$	Коэффициент усиления $A_k$		
		0	45	90
GaN	4.71	0.884	1.246	0.91
6H SiC	1.65	0.908	1.246	0.936
InN	10.61	0.842	1.322	0.899
AlN	2.15	0.874	1.089	0.925

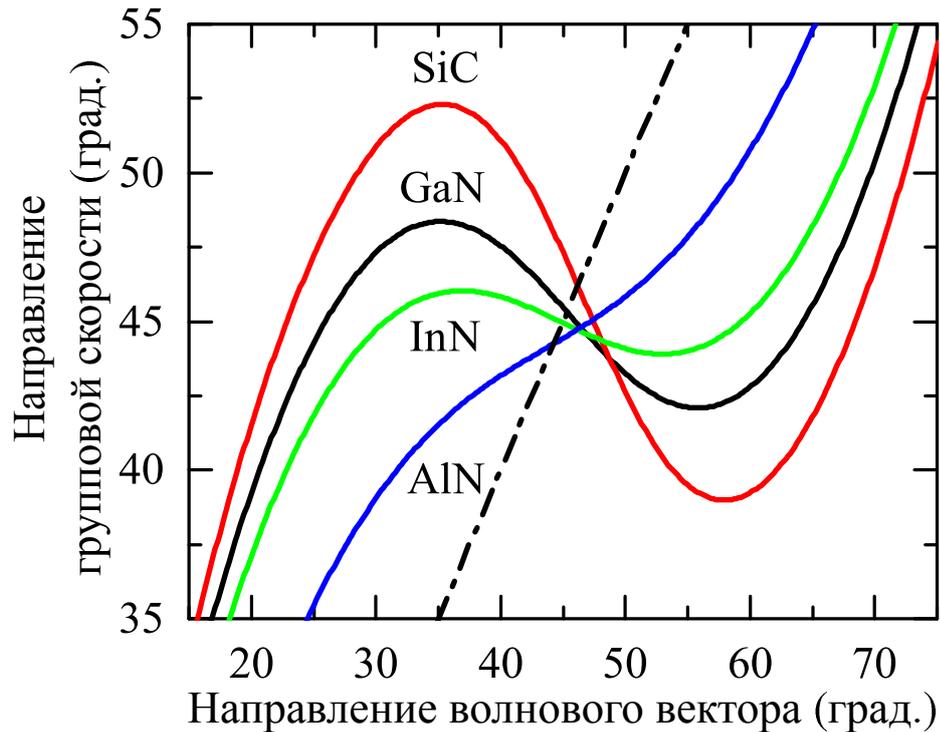


Рисунок 4.3 — Соотношение между направлениями вектора групповой скорости и волнового вектора квазипоперечной моды T2, измеренными относительно оси  $c$  в исследуемых материалах. Штрих-пунктирной линией отмечены сонаправленные направления.

становится равна изотропной величине, то есть в этом направлении фоновая фокусировка не проявляется. Первое кажется в значительной мере случайным совпадением, но второй эффект наблюдается во всех на данный момент исследованных с точки зрения фоновой фокусировки кристаллах (см. таблицу VI в работе [112] и рисунок 7 в работе [113]). Складывается впечатление, что такое поведение присуще всем гексагональным кристаллам, хотя этому эффекту еще требуется более детальное объяснение.

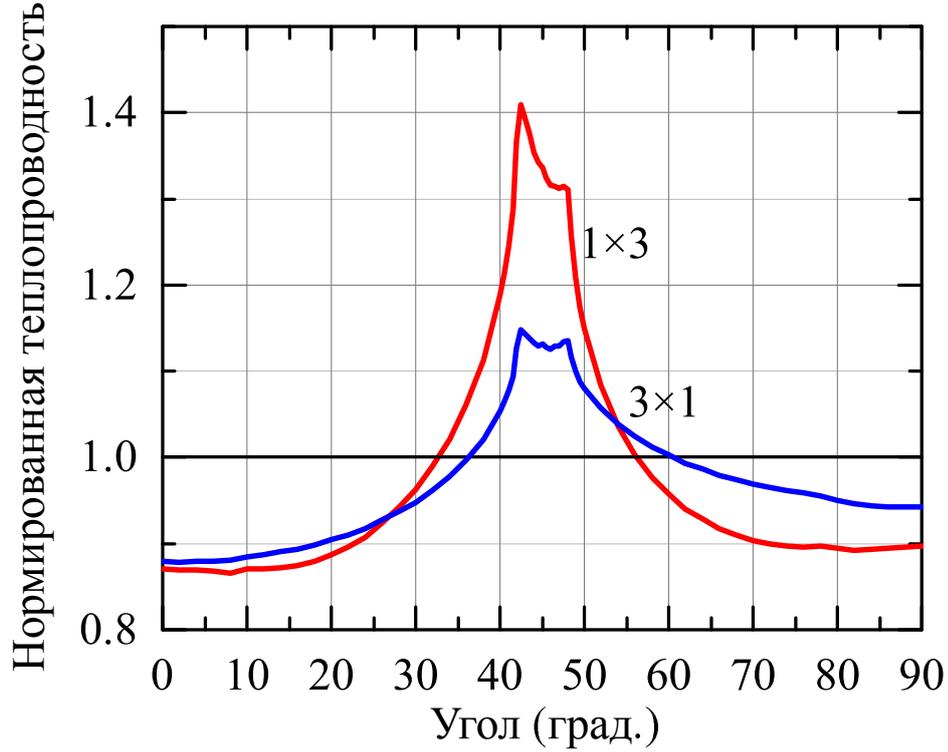


Рисунок 4.4 — Угловая зависимость нормированной на  $\kappa_C$  (здесь  $\kappa_C = 3.05 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при 1 К) величины теплопроводности образцов GaN с прямоугольным сечением размеров  $1 \times 3 \text{ мм}^2$  и длиной 20 мм при вращении относительно оси  $c$  в направлении стороны, написанной первой. Угол указан относительно оси  $c$ .

#### 4.5.2 Образец с прямоугольным сечением

В случае стержня прямоугольного сечения со сторонами  $D$  и  $nD$  интеграл  $I$  равен

$$\begin{aligned}
 I_{\square}(\vec{k}j) &= \frac{D^3 v_3^2(\vec{k}j)}{3 v_1(\vec{k}j)} \frac{3n \sin \phi - \cos \phi}{\sin^2 \phi}, \tan \phi > \frac{1}{n} \\
 &= \frac{D^3 v_3^2(\vec{k}j)}{3 v_1(\vec{k}j)} \frac{3n^2 \cos \phi - n^3 \sin \phi}{\cos^2 \phi}, \tan \phi < \frac{1}{n},
 \end{aligned} \quad (4.28)$$

где  $\phi$  — угол между  $v_1(\vec{k}j)$  и стороной образца с размером  $nD$ . В таком случае интеграл  $\Delta I$ , входящий в поправку на длину, равен

$$\Delta I_{\square}(\vec{k}j) = I_{\square}(\vec{k}j) - nD^2 L v_3(\vec{k}j) + \frac{DL^2}{4} v_1(\vec{k}j) (\cos \phi + n \sin \phi). \quad (4.29)$$

Кроме того, в случае образца с прямоугольным сечением теплопроводность с учетом эффекта фононной фокусировки зависит не только от ориентации направления стержня, но и от ориентации его боковых сторон. Чем больше соотношение сторон сечения, тем больше будет отличие в теплопроводности. На рисунке 4.4 эта особенность показана на примере образца GaN типа вюрцита с сечением размером  $1 \times 3$  мм<sup>2</sup> и длиной 20 мм, ось которого вращается относительно оси  $c$  в направлении середин разных сторон сечения. Образцы поворачиваются в сторону, написанную первой, т.е.  $1 \times 3$  означает, что образец имеет размер  $D = 3$  мм и  $n = 1/3$ , а  $3 \times 1$  —  $D = 1$  мм и  $n = 3$ . Имеющаяся разница в зависимости теплопроводности от направления объясняется тем, что образец, у которого направлению вращения перпендикулярна более длинная сторона, меньше «чувствует» локальные особенности фононной фокусировки. Образец с размерами  $3 \times 1$  обнаруживает более слабую зависимость теплопроводности от направления как в результате сильной фокусировки моды T2 в направлении ребра возврата, так и ее дефокусировки в направлениях  $0^\circ$  и  $90^\circ$ . Оба образца обнаруживают максимальное значение теплопроводности в направлении  $42.5^\circ$  к оси  $c$ , приводящее к значению коэффициенту усиления  $A_k$  1.43 в случае образца  $1 \times 3$  и 1.15 в случае образца  $3 \times 1$ . Такая значительная разница позволяет надеяться, что образцы, и в том числе тонкие пленки нитрида галлия, могли бы обладать большей теплопроводностью за счет эффекта фононной фокусировки при их росте в должной ориентации, в результате чего устройства и приборы на их основе могли бы улучшить свою энергоэффективность.

В кубических кристаллах теория эффекта фононной фокусировки в теплопроводности подтверждена экспериментами с кремнием [109] и фторидом кальция [107]. К сожалению, для гексагональных кристаллов нет опубликованных работ, направленных на измерение эффекта фононной фокусировки. Полученные в других исследованиях данные не всегда можно должным образом интерпретировать для определения величины эффекта фононной фокусировки, поскольку для этого необходимо выполнить ряд условий, как то — (1) необходимо строго выдержать форму образца, его размеры и кристаллографическую ориентацию, чтобы можно было аккуратно учесть их при расчете; (2) нужно измерять кристалл с низким количеством примесей и дефектов, чтобы перейти в режим граничного рассеяния, исключив другие резистивные процессы фонон-

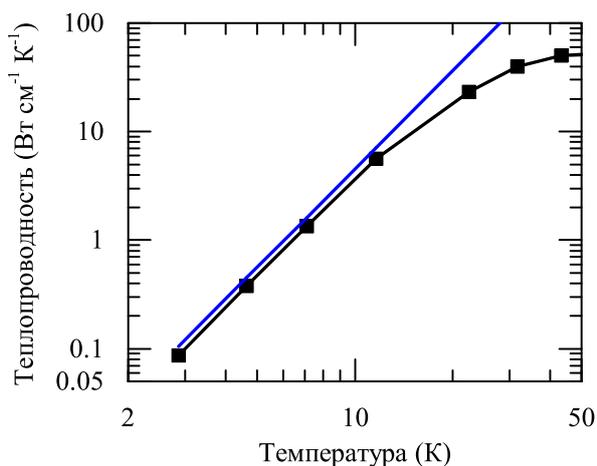


Рисунок 4.5 — Зависимость теплопроводности  $6H$ -SiC от температуры. Квадратами обозначены экспериментальные данные из работы [134], образец R66; синяя линия — результат расчета для этого образца.

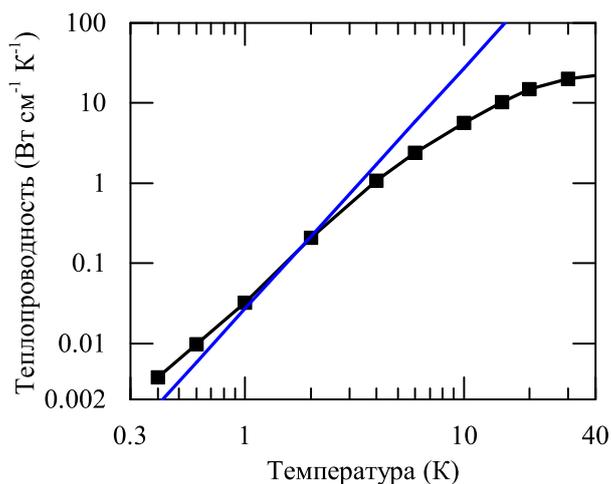


Рисунок 4.6 — Зависимость теплопроводности AlN от температуры. Квадратами обозначены экспериментальные данные из работы [42], образец W201; синяя линия — результат расчета для этого образца.

ного рассеяния; (3) граничное рассеяние должно быть исключительно диффузным, то есть поверхность образца не должна отражать фононы зеркально.

В связи с особенностями роста, задача создания подобного кристалла весьма сложна. Кроме того, известные автору эксперименты на тему теплопроводности исследуемых материалов исследуют кристаллы лишь одной ориентации (а для нитрида индия и вовсе не существует опубликованных данных по низкотемпературной теплопроводности). Тем не менее, для подтверждения вычислительного метода был проведен расчет теплопроводности с учетом фононной фокусировки почти идеальных кристаллов SiC из работы [134] и AlN из работы [42]. Сравнение с экспериментальными данными приведено на рисунках 4.5—4.6. Из них видно, что вычисленная зависимость теплопроводности близка к экспериментальным данным. В случае  $6H$ -SiC экспериментальные значения теплопроводности при температурах ниже 10 К близки к кубической зависимости, характерной для чистого диффузного граничного рассеяния. Расчет и эксперимент в этом случае отличаются в пределах 20%, что является достаточно хорошим согласием. В случае AlN расчет и эксперимент совпадают вблизи 2 К,

но экспериментальные данные не подчиняются кубической зависимости от температуры, что может указывать на частично зеркальное рассеяние на поверхности образца. К низкотемпературному поведению теплопроводности объемного монокристалла нитрида галлия мы обратимся в следующей главе.

#### 4.6 Выводы по главе

Вычислено влияние фононной фокусировки в режиме граничного рассеяния на теплопроводность гексагональных политипов широкозонных полупроводниковых материалов, а именно 4H-, 6H-SiC и GaN, AlN, InN типа вюрцита. Показано, что фононная фокусировка приводит к возникновению анизотропии теплопроводности во всех этих материалах, вызывая сильный ее рост в направлении примерно  $45^\circ$  к кристаллографической оси  $c$  и приводя к тому, что величина теплопроводности вдоль оси  $c$  меньше, чем перпендикулярно ей. Наибольший вклад в величину теплопроводности вносят поперечные фононные моды T1 и T2, при этом общая анизотропия в основной возникает из-за вклада моды T2, обусловленного ее сильной фокусировкой. Для всех исследованных материалов в направлении примерно  $60^\circ$  к оси  $c$  величина теплопроводности с учетом фононной фокусировки равна изотропной величине теплопроводности, причем то же имеет место для всех кристаллов с гексагональной решеткой.

Обнаружено, что в случае AlN величина анизотропии теплопроводности в силу фононной фокусировки минимальна, поскольку в его случае не присутствует особенностей в поверхностях групповых скоростей фононных мод. Кратко проиллюстрировано влияние ориентации граней образца в форме параллелепипеда на его теплопроводность.

## 5. Теплопроводность объемных кристаллов нитридов алюминия и галлия

В данной главе приведен результат измерения теплопроводности образцов объемных кристаллов III-нитридов в широком диапазоне температур от 5 К до 410 К. В разделе 5.1 приведены и проанализированы результаты измерений теплопроводности объемных монокристаллических образцов AlN и их характеристики. Раздел 5.2 посвящен тому же в случае монокристалла GaN.

### 5.1 Теплопроводность монокристаллов AlN

Как было отмечено в разделе 1.3, опубликованные экспериментальные данные по теплопроводности нитрида алюминия в основном находятся в диапазоне температур вблизи комнатной. Кроме этого, для них характерен большой разброс и низкая плотность. В связи с этим были выполнены измерения теплопроводности монокристаллического нитрида алюминия в широком диапазоне температур от 5 К до 410 К и проведен анализ полученных экспериментальных данных.

Монокристаллы нитрида алюминия с кристаллической решеткой типа вюрцита были выращены сублимационным методом [135] с использованием графитовых нагревателя и изоляции в вольфрамовом тигеле. В качестве затравки (подложки) использовался монокристаллический нитрид алюминия с ориентацией (0001), в качестве источника - синтезированный порошок нитрида алюминия, произведенный фирмой ABCR GmbH (Германия), с общей концентрацией примесей менее нескольких единиц ppm; содержание примесного кислорода не превышало 1%. Кристаллы выращивались со скоростью около 50 микрон в час при температуре 1900–2000 °С в атмосфере азота (N<sub>2</sub> с чистотой 99.999% при давлении 250 Торр).

Бледно-желтый цвет кристаллов может быть вызван кислородными вакансиями в парамагнитном нейтрально заряженном состоянии [75]. По данным вторичной ионной масс-спектрометрии в образцах присутствуют примесные ато-

мы углерода, кислорода и кремния в концентрации  $[C] \approx 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $[O] \approx 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $[Si] \approx 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Концентрация парамагнитных дефектов в образцах была определена при помощи измерения их намагниченности на СКВИД-магнитометре Quantum Design MPMS XL-7 в диапазоне температур от 2 до 300 К в магнитных полях до 7 Тл при ориентации в базальной плоскости. Из кривых намагниченности были выделены два вклада, а именно парамагнитный и диамагнитный. Ферромагнитный вклад в образце массой 75 мг обнаружен не был в пределах экспериментальной ошибки, равной  $1 \times 10^{-6}$  эрг/Гс. Диамагнитная восприимчивость равна  $-1.58 \times 10^{-5}$  моль $^{-1}$  при комнатной температуре. Парамагнитная восприимчивость увеличивается с уменьшением температуры в соответствии с законом Кюри, и при температуре 2 К составляет менее чем 2% от диамагнитной составляющей. Из зависимостей парамагнитного вклада в намагниченность от температуры и величины магнитного поля было определено, что концентрация парамагнитных дефектов со спином 1/2 лежит в диапазоне  $(1-3) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

При помощи спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon) в конфокальной конфигурации был снят спектр комбинационного рассеяния света. Возбуждающий лазер с длиной волны  $\lambda = 473$  нм фокусировался в пятно диаметром порядка 2 микрон на поверхности образца. Свет собирался в отражающей геометрии объективом Olympus со стократным увеличением и числовой апертурой 0.90. На рис. 5.1 показан рамановский спектр одного из образцов. Три зарегистрированных пика,  $E_2$  (low) на  $247.8 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_2$  (high) на  $656.6 \text{ см}^{-1}$  и  $A_1$  (LO) at  $889.1 \text{ см}^{-1}$ , характерны для нитрида алюминия. Эти значения близки к соответствующим для чистого монокристалла AlN без напряжений, приведенным ранее в разделе 1.4.2. Отсутствие сдвига моды  $A_1$  (LO) показывает, что фонон-плазмонного взаимодействия в образцах практически нет и, соответственно, при комнатной температуре концентрация свободных носителей заряда в них пренебрежимо мала. Полная ширина на половине высоты в случае пиков  $E_2$  (high) и  $A_1$  (LO) составляет  $3.8 \text{ см}^{-1}$  и  $9.6 \text{ см}^{-1}$  соответственно, что говорит о том, что деформация решетки из-за наличия дефектов и примесей незначительна.

Теплопроводность двух образцов (далее обозначенных как 1 и 2) была измерена при помощи метода продольного теплового потока перпендикулярно оси  $c$ . Образцы в форме параллелепипедов с соответствующими размерами

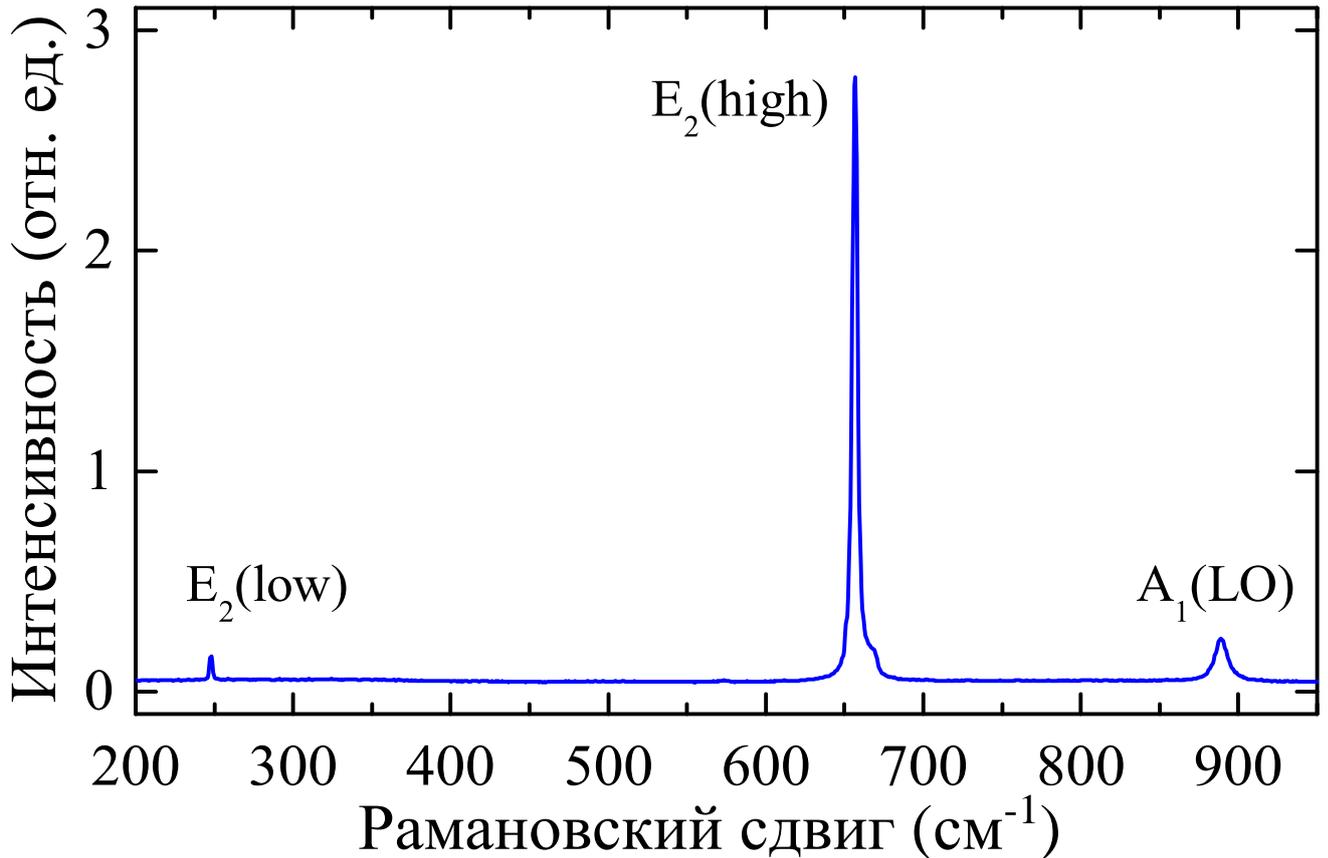


Рисунок 5.1 — Спектр комбинационного рассеяния света от кристаллографической плоскости (0001) кристалла нитрида алюминия, измеренный при комнатной температуре.

$5.6 \times 2.94 \times 0.62 \text{ мм}^3$  и  $6.6 \times 3.0 \times 0.63 \text{ мм}^3$  были вырезаны из двух монокристаллов нитрида алюминия в форме дисков, широкая грань лежала в базальной плоскости. Подробности измерения приведены в разделе 2.1. Погрешность при измерении теплопроводности не превышает 3% и увеличивается в диапазоне низких температур.

Измеренные значения теплопроводности для образцов нитрида алюминия представлены на рисунке 5.2. Для сравнения на том же рисунке показаны данные по теплопроводности монокристаллического образца W201 из работы [42]. Видно, что полученные результаты весьма хорошо согласуются с этими данными, особенно в области высоких температур, где они совпадают в пределах суммарной погрешности обоих экспериментов в 6%. В увеличенном масштабе диапазон высоких температур представлен на рисунке 5.3, где это согласие видно особенно отчетливо. Схожесть результатов, полученных в двух независимых экспериментах, позволяет предположить, что вклад рассеяния фононов на точечных дефектах в теплопроводность невелик при температурах выше 150 К.

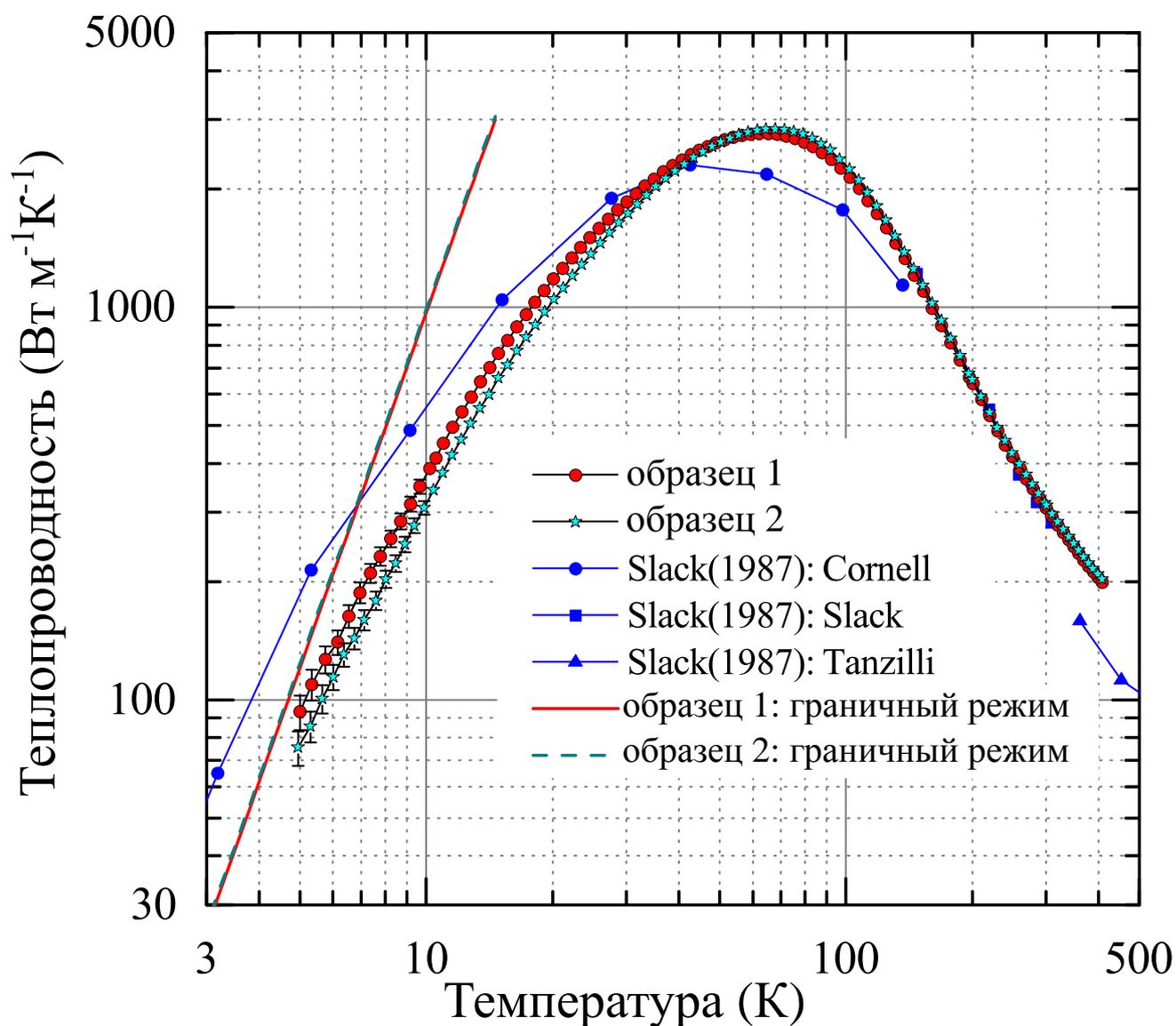


Рисунок 5.2 — Зависимость теплопроводности монокристаллов нитрида алюминия от температуры. Экспериментальные данные для образца 1 обозначены красными кружками, для образца 2 — голубыми звездами. Для сравнения синими символами обозначены экспериментальные данные из работы [42]. Для всех температур выше 10 К величина погрешности меньше размера символа. Сплошная красная и пунктирная зеленая линии показывают расчетное значение величины теплопроводности образцов 1 и 2 соответственно в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки.

Измеренные величины теплопроводности при температуре 298 К составляют 310 и 316  $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ , что всего на 1–3% меньше, чем предполагали теоретические вычисления для теплопроводности чистого кристалла в работе [42] и на 2–4% меньше, чем получено в результате вычислений из первых принципов в работе [44]. Видно, что с учетом анизотропии теплопроводности, полученные данные хорошо согласуются с теорией в диапазоне температур более 150 К.

При уменьшении температуры ниже 150 К экспериментальные данные начинают все больше отклоняться вниз от теоретических, что показывает растущее влияние процессов рассеяния фононов на дефектах кристаллической решетки и на границах образца. Максимум теплопроводности достигается для образца 1 при температуре 64 К и составляет 2770  $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ , для образца 2 — при 67 К и составляет 2840  $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ . Хотя эти значения несколько превышает полученные ранее для нитрида алюминия, они сильно уступают теоретическому предсказанию для идеального кристалла нитрида алюминия (70000  $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$  при температуре 30 К) как по величинам, так и будучи смещенными по температуре вверх.

Поскольку площадь поперечного сечения образца W201 из [42] значительно больше, чем у исследуемых образцов, граничное рассеяние в нем примерно в 2.5 раза слабее. В силу этого при одинаковом характере рассеяния на примесях можно ожидать более низкого значения теплопроводности в максимуме в исследуемых образцах. Наблюдаемый обратный результат показывает, что влияние рассеяния на примесях в исследуемых образцах меньше, что компенсирует увеличенный вклад граничного рассеяния. При температурах ниже 35 К теплопроводность образца W201 становится выше, чем у образцов 1 и 2, с уменьшением температуры отношение теплопроводностей продолжает расти, достигая двух при 5 К, что близко к ожидаемой величине в 2.5. Этот результат показывает, что полный переход в режим граничного рассеяния происходит при температурах менее 5 К.

Вычисленная с учетом фононной фокусировки величина теплопроводности в базальной плоскости составляет 0.965 и 0.987  $\text{В м}^{-1} \text{К}^{-1}$  для образцов 1 и 2 соответственно при температуре 1 К, что на 3–4% меньше, чем в изотропном случае. Расчетная величина теплопроводности для образцов с теми же размерами, но ориентированными вдоль оси *c*, меньше, и составляет 0.929 и 0.945  $\text{В м}^{-1} \text{К}^{-1}$  при температуре 1 К. Таким образом, соотношение  $\kappa_{in}/\kappa_{out} = 1.04$  (где  $\kappa_{in}$  и  $\kappa_{out}$

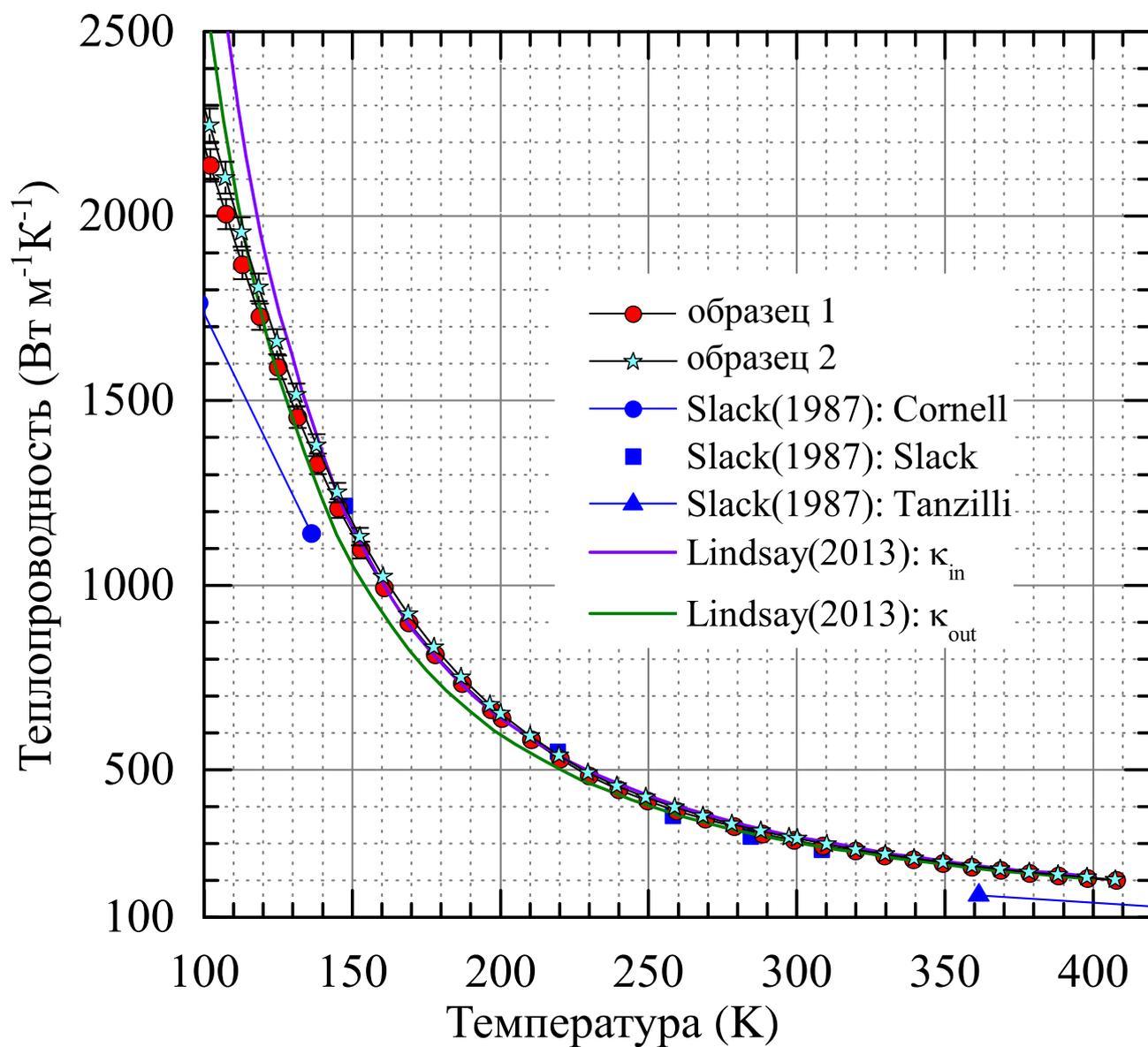


Рисунок 5.3 — Зависимость теплопроводности монокристаллов нитрида алюминия от температуры в диапазоне высоких температур. Сплошные линии соответствуют результатам первопринципного расчета, проведенного в работе [44].

— компонента тензора теплопроводности в направлении параллельно и перпендикулярно базальной плоскости). Зависимости, вычисленные для ориентации измеренных образцов, показаны при помощи прямых линий на рисунке 5.2. Видно, что при температуре 5 К экспериментальные данные лежат ниже теоретических примерно на 30%. Этот факт подтверждает уже сделанное наблюдение о том, что граничное рассеяние начинает играть определяющую роль в образцах нитрида алюминия лишь при очень низких температурах. При более высоких температурах зависимость теплопроводности от температуры меньше ожидаемой кубической, что приводит к ее многократному уменьшению относительно расчета.

В совокупности отклонение температурной зависимости теплопроводности от куба, сдвинутый в область больших температур относительно ожидаемой максимум теплопроводности и его заниженное значение позволяют утверждать, что рассеяние фононов на дефектах вносит значительный вклад в теплопроводность исследованных образцов уже при температурах от 5 К и выше, при этом этот вклад растет с температурой и доминирует над другими типами фононного рассеяния при температурах вблизи максимума теплопроводности.

Кроме этого, обращает на себя внимание асимметрия максимума теплопроводности, наглядно продемонстрированная на рисунке 5.2. Так, например, в случае рассеяния фононов на идеальных точечных дефектах, изотопах, представляющих собой исключительно дефект массы, пик теплопроводности при большем изотопическом рассеянии остается симметричным и смещается в область более низких температур. Наблюдается же совершенно противоположная картина — пик теплопроводности становится асимметричным и смещается вправо. В то время как обычное рассеяние на точечных дефектах сильно влияет на теплопроводность образцов в области максимума и выше него, прослеживается сильное влияние иного процесса фононного рассеяния, достигающего максимума в области низких температур и обладающего резкой зависимостью от температуры.

В предыдущих исследованиях теплопроводности нитрида алюминия уже упоминался резонансный характер рассеяния фононов [25], кроме того, в [42] для образца R162 с высокой концентрацией примесного кислорода ( $3 \times 10^{20}$  см<sup>3</sup>) около 20 К виден провал в теплопроводности, также имеющий резонансный характер.

Такое необычное с учетом относительно низкой концентрации примесей поведение теплопроводности предположительно связано с сильным влиянием фононного рассеяния на носителях заряда (электронах или дырках), связанных с нейтральными примесными центрами. Ранее рассеяние на связанных носителях заряда уже использовалось для объяснения особенностей в температурной зависимости теплопроводности слабо допированных полупроводниковых материалов, таких как Ge, Si, GaAs, GaSb, и т.п. [136—138]. Наибольший эффект этот тип рассеяния оказывает ниже максимума теплопроводности, так, в случае примесных атомов фосфора с концентрацией  $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в монокристаллах кремния при температурах менее 50 К теплопроводность падает на порядок по сравнению с чистым кристаллом.

Существует три типа возможных рассеяний фононов на связанных носителях заряда: упругое, неупругое и связанное с поглощением фонона. Как правило, упругое рассеяние влияет на теплоперенос больше всего. Величина такого рассеяния пропорциональна четвертой степени деформационного потенциала и зависит от примеси, а именно от структуры электронных уровней примесного атома, величин их расщепления и эффективного боровского радиуса  $a_B$ . В случае высокочастотных фононов, величина рассеяния резко падает до нуля более некой пороговой частоты  $\omega_{co}$ . Данная особенность этого типа рассеяния означает, что в области высоких температур, когда частота существенных фононов больше  $\omega_{co}$ , он практически не вносит вклада в величину теплопроводности, и примесные атомы выступают для фононов в обычной роли точечных дефектов.

Пороговая частота  $\omega_{co}$  определяется величиной боровского радиуса носителя заряда, связанного с примесным центром. Если длина волны фонона меньше, чем два боровских радиуса, то такой фонон не будет взаимодействовать со связанным носителем заряда. Этот факт позволяет оценить диапазон температур, в котором этот тип рассеяния будет давать вклад в теплопроводность. Поскольку при некоторой температуре энергия существенных фононов больше, чем  $k_B T$ , то температура, выше которой исчезает эффект этого рассеяния, составляет  $T_{co} \approx \pi \hbar v_D / (k_B a_B)$ . Оценка боровского радиуса для характерных примесей в нитриде алюминия составила 15 Å (согласно результатам работы [75]), тогда  $T_{co}$  равна 110 К. Эта оценка хорошо согласуется с полученным результатом. В свою очередь, максимальное влияние на величину теплопроводности этот эффект окажет тогда, когда длина волны большинства существенных фононов

превышает два боровских радиуса. Считая, что их энергии лежат  $\leq 5k_B T$ , температура, при которой наступает пик этого рассеяния, равна  $T_{co}/5 = 22$  К. Это значение лежит близко к наблюдаемому провалу теплопроводности образца R162. При этом при уменьшении температуры рассеяние зависит от четвертой степени частоты фонона, поэтому стремительно падает, и при достаточно низких температурах доминирующим источником рассеяния фононов становится граничное рассеяние, что и показывают экспериментальные данные.

Как видно на рисунке 5.2, теплопроводность образца 2 при температурах ниже максимума теплопроводности меньше, чем у образца 1, хотя последний обладает большим значением в максимуме. Соотношение теплопроводности образцов растет с уменьшением температуры и при температуре 5 К составляет 1.2. Этот результат можно объяснить тем, что в образце 2 концентрация примесных центров выше, чем в образце 1. Величина фононного рассеяния на связанных носителях заряда обусловлена не общей концентрацией примесей, а числом нейтральных примесей. Скорее всего, в нитриде алюминия примесные центры, демонстрирующие парамагнитный характер, ответственны за рассеяние фононов на связанных с ними носителях заряда. Концентрация этих центров на порядок величины меньше концентраций примесных кислорода и углерода. Наиболее вероятно, что этими центрами являются парамагнитные вакансии азота и примесные атомы кислорода.

Таким образом, была точно измерена теплопроводность монокристаллических объемных образцов AlN в диапазоне температур от 5 до 410 К. Экспериментальные данные в диапазоне температур выше 150 К показывают хорошее согласие как с теоретическими значениями, полученными в результате первопринципных вычислений теплопроводности, так и с предыдущими экспериментами. Это указывает на то, что теплопроводность этих кристаллов при высоких температурах в основном определяется ангармоническими процессами фонон-фононного рассеяния. Вместе с тем, при более низких температурах, экспериментальные данные отклоняются вниз от теоретических. В некоторой степени за такое поведение ответственно рассеяние фононов на точечных дефектах. Особенности в температурной зависимости теплопроводности в низкотемпературной области могут свидетельствовать об определяющем вкладе в теплоперенос рассеяния фононов на связанных с примесными донорами (либо же акцепторами) электронах (или, соответственно, дырках).

## 5.2 Температурная зависимость теплопроводности монокристаллического GaN

Несмотря на то, что существует достаточно большое количество работ, посвященных теплопроводности нитрида галлия, как показано в разделе 1.3, эти данные в основном соответствуют температурам много выше максимума теплопроводности, и обладают большим разбросом. Остаются неясными особенности вкладов различных процессов фононного рассеяния в теплопроводность этого материала. В связи с этим было проведено измерение теплопроводности монокристаллического нитрида алюминия в широком диапазоне температур, от 5 К до 410 К.

Монокристаллическая пластина GaN типа вюрцита толщиной примерно 1.5 мм была выращена методом хлор-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) на двухдюймовой сапфировой пластине с ориентацией (0001) и самоотделилась от нее при охлаждении после процесса роста, оставив высокодефектный слой на поверхности подложки [139]. Плотность дислокаций на верхней поверхности пластины составляет  $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Общая концентрация примесей — порядка  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Пластина выглядит бесцветной и прозрачной. Ростовая и подложечная поверхности пластины не подвергались дополнительной обработке после процесса самоотделения.

Для проведения измерений теплопроводности из пластины был вырезан образец в форме параллелепипеда длиной 6.5 мм с поперечным сечением  $1.38 \times 3.24 \text{ мм}^2$ . Две из его боковых граней получены при помощи лазерной резки, а еще две — сколом. Образец ориентирован так, что длинные ребра лежат в кристаллографической плоскости (0001). Погрешность измерений может достигать 4% вблизи 400 К, лежит в пределах 2–3% в основном диапазоне измерений и возрастает в несколько раз при достижении низких температур в 5–6 К.

Рамановская спектроскопия монокристалла нитрида галлия была проведена на приборе ИНТЕГРА Спектра. Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны  $\lambda = 632.8 \text{ нм}$  и линейной поляризацией. Отраженный свет фокусируется дальним объективом с апертурой 0.7 (Mitutoyo, 100×), а затем регистрируется прибором с зарядовой связью (Andor). Измеренные спектры комбинационного рассеяния света образца GaN, полученные на  $c$ - и  $m$ -

плоскостях кристалла, показаны на рис. 5.4. Положения рамановских пиков соответствуют характерным значениям для чистого ненапряженного кристалла GaN [140]. В этих спектрах не наблюдается запрещенных мод.

Поскольку продольные оптические колебания образуют совместную фонон-плазмонную LPP-моду со свободными носителями заряда [69], из рамановского спектра можно оценить плотность свободных носителей заряда. Для этого можно воспользоваться формулами, приведенными в [141]:

$$n_e = Km^* \varepsilon_\infty \frac{2\omega_{LO}^3(\omega_{LPP+} - \omega_{LO})}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} = P(\omega_{LPP+} - \omega_{LO}), \quad (5.1)$$

$$K = \frac{m_e \varepsilon_0 (2\pi c)^2}{e^2} = 1.115 \times 10^{15} \text{ м}^{-1}, \quad (5.2)$$

где  $m^*$  — эффективная масса электрона,  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная,  $\omega_{LO}$ ,  $\omega_{TO}$ ,  $\omega_{LPP+}$  — частоты продольной оптической, поперечной оптической и фонон-плазмонной мод соответственно,  $m_e$  — масса электрона,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $c$  — скорость света в вакууме, а  $e$  — заряд электрона. Считая  $m^* = 0.2m_e$ ,  $\varepsilon_\infty = 5.23$ ,  $\omega_{LO} = 739.1 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{TO} = 549.8 \text{ см}^{-1}$ , получаем  $P = 3.86 \times 10^{16} \text{ }^{-2}$ . Частота пика  $E_2^{high}$  равна  $567.33 \text{ см}^{-1}$ , что близко к значениям, полученным в [22; 141], а  $\omega_{LPP+} = 746.0 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, соответствующая концентрация электронов в образце  $n_e = (2.7 \pm 0.2) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Концентрация парамагнитных дефектов в образцах была определена при помощи измерения их намагниченности на СКВИД-магнитометре Quantum Design MPMS XL-7 в диапазоне температур от 2 до 300 К в магнитных полях до 7 Тл при ориентации в базальной плоскости. Из кривых намагниченности были вычислены два вклада, а именно парамагнитный и диамагнитный. Ферромагнитный вклад в образце массой 350 мг обнаружен не был в пределах экспериментальной ошибки, равной  $1 \times 10^{-6} \text{ эрг/Гс}$ . Диамагнитная восприимчивость равна  $-2.72 \times 10^{-5} \text{ моль}^{-1}$  при комнатной температуре и примерно на два порядка больше парамагнитного вклада во всем диапазоне исследуемых температур. Из приближений функциями Кюри-Вейсса и Брюллюэна зависимостей парамагнитного вклада в намагниченность от температуры и величины магнитного поля было определено, что концентрация слабо взаимодействующих парамагнитных дефектов со спином  $1/2$  равна  $(2.6 \pm 0.1) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Обращает на себя внимание, что концентрация парамагнитных дефектов очень близка

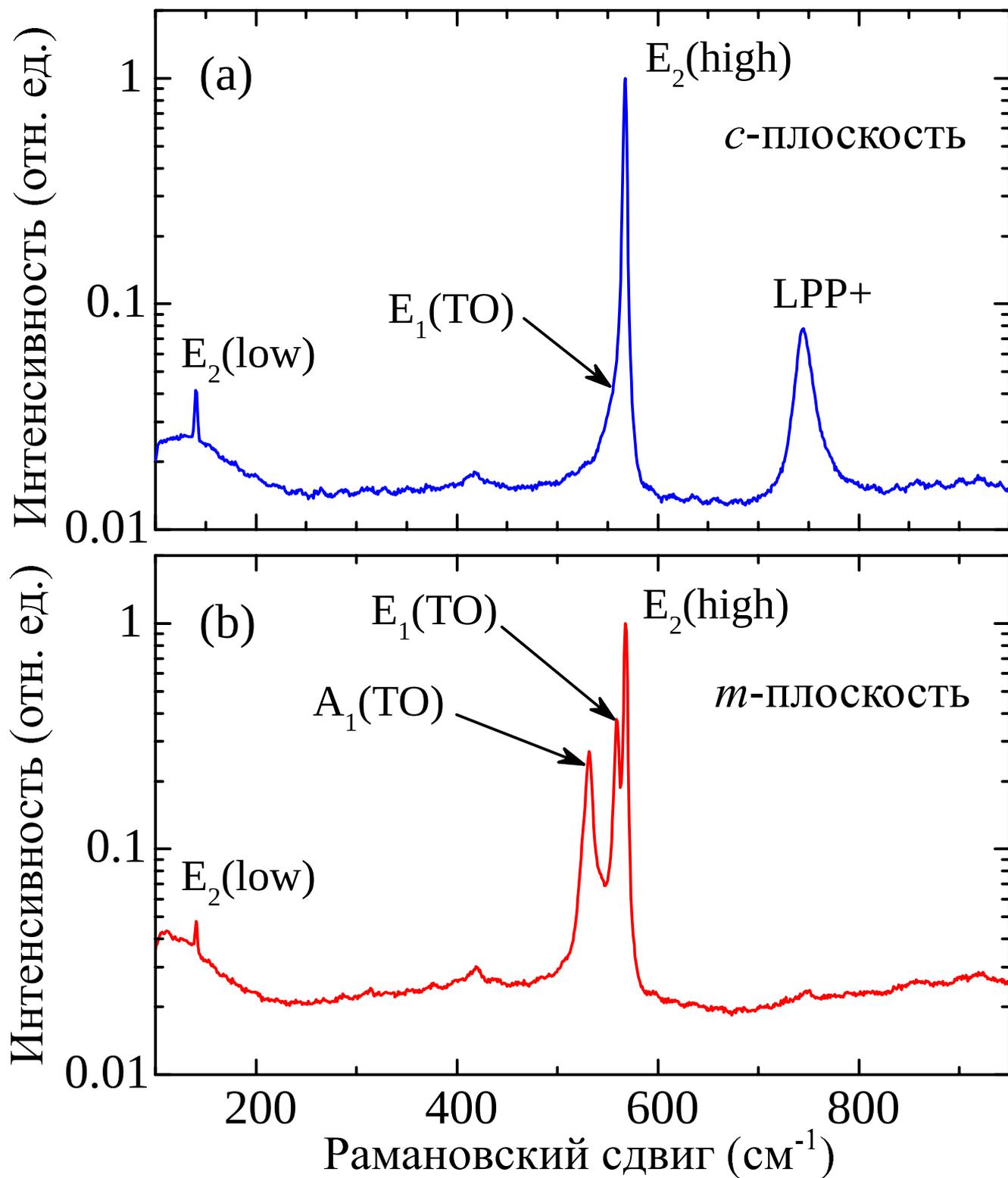


Рисунок 5.4 — Спектры комбинационного рассеяния света от кристаллографических плоскостей и кристалла нитрида галлия, измеренные при комнатной температуре.

к определенной из рамановских измерений концентрации свободных носителей заряда. Предположительно примесные кислород и кремний, являясь мелкими донорами в GaN, ответственны за возникновение как парамагнетизма при низких температурах, когда они заряжены нейтрально, так и за присутствие при высоких температурах свободных носителей заряда.

Измеренная температурная зависимость теплопроводности монокристалла нитрида галлия в базальной плоскости представлена на рис. 5.5 вместе с экспериментальными данными других работ [19; 22; 24; 26; 27]. В целом данные хорошо согласуются друг с другом, хотя при близком рассмотрении в них проступают кардинальные отличия.

В частности, если обратить внимание на область высоких температур, бросается в глаза отличие в наклонах зависимостей теплопроводности (в большом масштабе область высоких температур представлена на рис. 5.6). Так, измерения показывают  $\kappa(T) \propto T^{-n}$ , где  $n = 1.358 \pm 0.002$  в диапазоне температур от 60 К до 410 К. В то же время в работе [26] наблюдалась более слабая зависимость:  $\kappa(T) \propto T^{-1.22}$  в диапазоне температур  $80 < T < 300$  К. Экспериментальные результаты Паскова и др. [11] показывают, что наклон постепенно уменьшается при увеличении концентрации примесей от  $n = 1.3$  для чистого образца до  $n = 0.55$  для образца с концентрацией примесей равной  $7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

В области же самых низких температур (вблизи и ниже 5.5 К) измеренные значения теплопроводности близки к вычисленным для кристалла этих размеров в режиме граничного рассеяния (показанным на рисунке фиолетовой линией). Длина Казимира  $l_C$  в случае исследуемого образца составляет 2.257 мм без поправки на конечную длину и 2.174 мм с учетом тепловой длины, равной 5.6 мм, что на 0.9 мм короче полной длины самого образца (тепловая длина — это длина, на которой измеряется градиент температуры при измерениях теплопроводности). Вычисленные скорости Казимира и Дебая составляют  $4.572 \times 10^5 \text{ см/с}$  и  $4.791 \times 10^5 \text{ см/с}$  соответственно. Температура Дебая равна 633.5 К при параметрах решетки  $a = 3.189 \text{ \AA}$  и  $c = 5.185 \text{ \AA}$ .

Как уже обсуждалось ранее, величина анизотропии теплопроводности в нитриде галлия достаточно мала. Это подтверждают и вычисления: при тепловой длине в 5.6 мм теплопроводность образца при его ориентации в базальной плоскости составляет  $\kappa(T) = 3.423 \times T^3 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , в то время как при ориен-

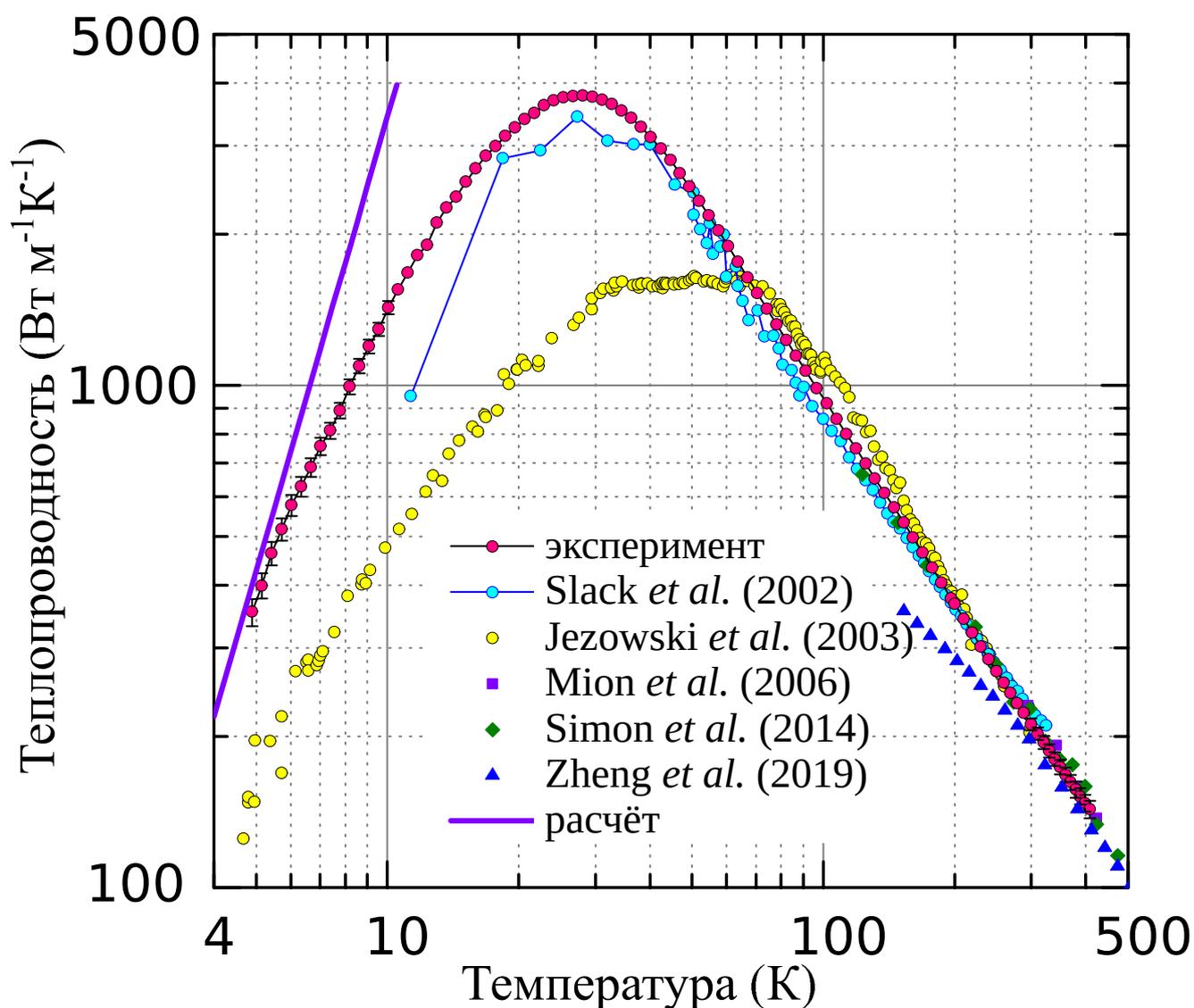


Рисунок 5.5 — Теплопроводность монокристаллического GaN в зависимости от температуры. Розовые круги — измеренные данные, фиолетовая линия — вычисленная зависимость теплопроводности в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки. Погрешности эксперимента не превышают размеров символов выше 10 К и ниже 300 К. Кроме того, символами показаны результаты экспериментов [19; 22; 24; 26; 27].

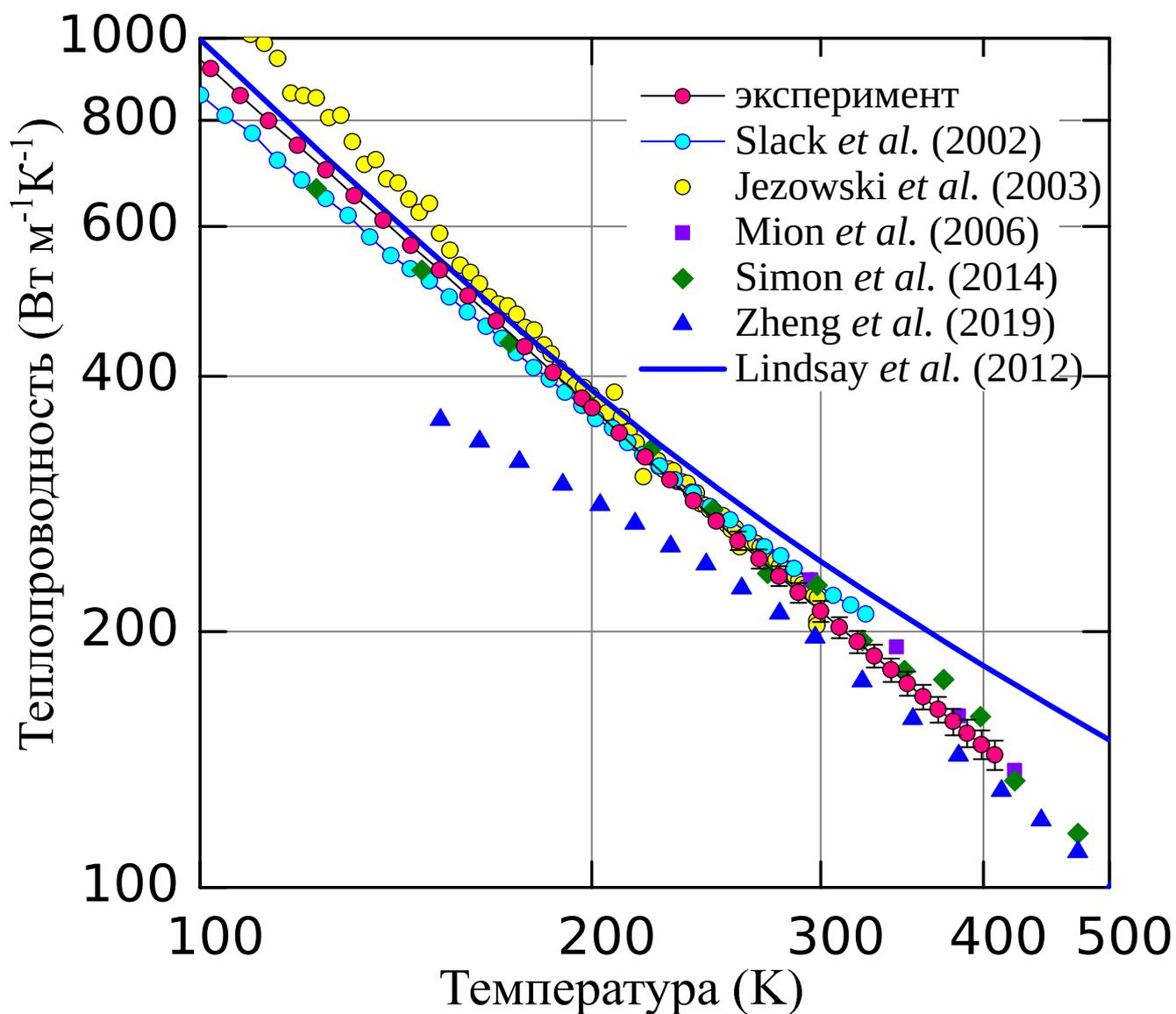


Рисунок 5.6 — Зависимость теплопроводности монокристалла нитрида галлия от температуры в диапазоне высоких температур. Значение погрешностей начинает превышать размер символа только при температурах от 250 К и выше.

тации вдоль оси  $c$  она лишь на 0.5% выше и равна  $\kappa(T) = 3.440 \times T^3$  Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> при тех же размерах других граней.

Измеренная величина теплопроводности при температуре 5 К примерно на 13% меньше вычисленной. Это означает, что даже при этой температуре рассеяние фононов на точечных дефектах ощутимо уменьшает величину теплопроводности в исследуемом образце. При увеличении температуры экспериментальная кривая все сильнее уходит вниз от расчетной, что отражает рост силы рассеяния на точечных дефектах и в ангармонических процессах по сравнению с граничным рассеянием.

Максимум величины теплопроводности в исследуемом образце достигается при температуре 28 К и составляет 3770 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Эта величина теплопроводности превышает полученные в предыдущих экспериментах, в том числе [26]. Значение теплопроводности в максимуме определяется сочетанием рассеяния фононов на границе, точечных дефектах и фонон-фононных процессов, и именно последние ответственны за отрицательный наклон зависимости теплопроводности выше максимума. Значения длины Казимира для образцов из работ [26; 27] почти в 2.7 и 5.5 раз меньше, чем для исследованного образца. Учитывая высокую погрешность измерений в этих экспериментах, можно заключить, что полученные данные хорошо согласуются в диапазоне низких температур и вблизи максимума теплопроводности.

В области высоких температур можно сравнить экспериментальный результат с первопринципными вычислениями из работы Линдсея и др. [33], показанными на рис. 5.6 сплошной голубой линией. При температурах от 100 до 200 К данные отличаются на 4–5%. При температурах выше согласие становится хуже, в то время как теория отклоняется вверх от экспериментальных данных на примерно 14% при температуре 300 К и 25% при 400 К. Этот разброс может возникать из-за вклада процессов фононного рассеяния высокого порядка, неучтенного в теоретических расчетах. Важность этих процессов в нитриде галлия была ранее отмечена в [22]. Как было показано в [142], их влияние может приводить к более быстрому уменьшению теплопроводности с увеличением температуры выше 300 К. Влияние еще одного возможного высокотемпературного механизма рассеяния, а именно фрëлиховского фонон-электронного спаривания, на теплоперенос в нитриде галлия обсуждалось в работе [38], где было показано, что этот тип рассеяния не влияет на наклон зависимости теплопро-

водности от температуры в области комнатных температур, и, соответственно, не может объяснить имеющегося расхождения между вычислениями и экспериментом.

В завершение анализа полученной температурной зависимости теплопроводности вычислим температуру, при которой достигается максимум рассеяния фононов на электронах, связанных с примесными атомами кислорода. Боровский радиус примесного атома кислорода в нитриде галлия  $a_B = 27.7 \text{ \AA}$  [143], тогда оценка этой температуры составит 8 К. Видно, что в экспериментальных данных вблизи нее наблюдается небольшая особенность, что подтверждает влияние носителей заряда, связанных с примесными атомами, на величину теплопроводности при низких температурах в нитриде галлия наряду с нитридом алюминия.

### 5.3 Выводы по главе

В результате исследования теплопроводности объемных монокристаллов нитридов алюминия и галлия впервые были получены точные данные об их теплопроводности в широком диапазоне температур, включая самые низкие, где наблюдается переход в режим граничного рассеяния и значение теплопроводности хорошо совпадает с расчетными с учетом фононной фокусировки величинами. В области высоких температур (выше пика температурной зависимости теплопроводности) наблюдается очень хорошее согласие между расчетом из первых принципов и экспериментом даже с учетом того, что концентрация примесей в образцах AlN, составляющая в сумме  $1.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , почти на два порядка величины больше, чем в образце GaN ( $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Это свидетельствует о том, что рассеяние на примесях с концентрацией порядка и менее  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  относительно слабо влияет на теплопроводность этих кристаллов. При этом отклонение от расчетов зависимости в области высоких температур (выше 200 К) для GaN показывает, что в этом материале активен другой вид фононного рассеяния, вероятнее всего в этой роли выступают четырехфононные фонон-фононные процессы.

Следует отметить, что в обоих кристаллах наблюдается некое дополнительное рассеяние в области низких температур около 22 К в AlN и 8 К в GaN. Наиболее вероятным процессом, вызывающим его, является рассеяние на носителях заряда, связанных с нейтральными примесными центрами. В то время как в GaN это рассеяние при имеющейся концентрации примесей довольно слабо, в AlN оно вплоть до самых низких температур не дает теплопроводности достичь предельных значений, обусловленных граничным рассеянием фононов.

## Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования теплопроводности GaN, AlN и AlGaN в виде объемных кристаллов и в составе гетероструктур. В ходе работы использован широкий набор экспериментальных методов, а именно метод продольного теплового потока, метод измерения теплопроводности 3-омега, метод комбинационного рассеяния света, СКВИД-магнитометрия, вторичная ионная масс-спектрометрия. Для анализа полученных результатов по теплопроводности и вычисления ее величин были использованы модели теплопроводности Дебая и Каллуэя, модель теплопроводности в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки МакКарди, виртуального кристалла Абелеса. Совокупное использование вышеперечисленных методов и моделей позволило выделить общие закономерности в теплопроводности нитрида галлия и близких к нему как по своим свойствам, так и технологически, материалов. Основные результаты работы можно свести к следующим выводам:

1. Создана установка для проведения измерений теплопроводности методом «3-омега» в автоматическом режиме. Ее апробация проведена при помощи измерения теплопроводности объемных образцов сапфира. Показано хорошее согласование экспериментальных результатов со справочными данными и с данными, полученными методом продольного теплового потока.
2. Показано, что теплопроводность гексагональных полупроводниковых кристаллов в режиме граничного рассеяния анизотропна из-за эффекта фононной фокусировки. Теплопроводность падает в направлении основных кристаллографических осей и растет в направлении 45 градусов к оси  $c$ . В основном такое поведение обусловлено существованием ребра возврата в поверхности групповой скорости медленной квазиперечной моды  $T_2$ .
3. Измерена теплопроводность слоев, составляющих гетероструктуру GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N на сапфире при температурах от 295 К до 330 К. Анализ этих данных в рамках моделей Каллуэя и виртуального кристалла позволяет заключить, что с точки зрения тепловых свойств справедливо приближение набора слоев Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N с разным содержанием

алюминия эффективным слоем той же толщины со средневзвешенной массовой долей  $x$ . В результате моделирования теплопереноса в структуре определено, что при толщине слоя GaN в 3.6 мкм общее тепловое сопротивление структуры минимально.

4. Измерена теплопроводность объемных кристаллов GaN и AlN при температурах от 5 К до 410 К. Получены наибольшие из когда-либо измеренных значений теплопроводности для этих материалов в широком температурном диапазоне. Экспериментальные величины в режиме граничного рассеяния при температурах ниже 5.5 К хорошо согласуются с рассчитанными теоретически с учетом эффекта фононной фокусировки. Особенности температурной зависимости теплопроводности демонстрируют влияние рассеяния фононов на связанных с легирующими примесями носителях заряда в этих материалах.

## Благодарности

В заключение автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, А.В. Инюшкину, за наставничество и всестороннюю поддержку.

Автор благодарит А.Н. Талденкова, Н.К. Чумакова и А.В. Емельянова за помощь в проведении исследований и плодотворные дискуссии; Шабанова С.Ю. за неоценимый вклад в разработку системы для измерения теплопроводности методом 3-омега; М.Л. Занавескина, И.О. Майбороду, Е.Н. Мохова, С.С. Нагальюка, Ю.Г. Шретера и В.В. Вороненкова за предоставленные для исследования образцы; В.Г. Ральченко, А.А. Хомича и Д.Р. Стрельцова за проведение спектроскопии комбинационного рассеяния света; коллектив лаборатории нейроморфных систем за приятную рабочую атмосферу; и всех своих родных и близких.

## Список литературы

1. *Chernodoubov D. A., Inyushkin A. V.* Automatic thermal conductivity measurements with 3-omega technique // *Rev. Sci. Instrum.* — 2019. — Vol. 90, no. 2. — P. 024904.
2. *Chernodoubov D. A., Inyushkin A. V.* Phonon focusing effect on thermal conductivity of hexagonal group III-nitrides and silicon carbide crystals // *Phys. Lett. A.* — 2020. — Vol. 384, no. 5. — P. 126120.
3. *Чернодубов Д. А., Майборода И. О., Занавескин М. Л., Инюшкин А. В.* Особенности теплопереноса в гетероструктурах  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  на сапфире // *Физика твердого тела.* — 2020. — т. 62, № 4. — с. 635–639.
4. *Inyushkin A., Taldenkov A. N., Chernodubov D. A., Mokhov E. N., Nagalyuk S. S., Ralchenko V. G., Khomich A. A.* On the thermal conductivity of single crystal AlN // *J. Appl. Phys.* — 2020. — Vol. 127, no. 20. — P. 205109.
5. *Инюшкин А., Талденков А., Чернодубов Д., Вороненков В., Шретер Ю.* // *Письма в ЖЭТФ.* — 2020. — т. 112, № 2. — с. 112–113.
6. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. — Москва : Мир, 1979.
7. *Callaway J.* Model for lattice thermal conductivity at low temperatures // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 113, no. 4. — P. 1046.
8. *Inyushkin A., Taldenkov A., Ralchenko V., Bolshakov A., Koliadin A., Katrusha A.* Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 97, no. 14. — P. 144305.
9. *Morelli D., Heremans J., Slack G.* Estimation of the isotope effect on the lattice thermal conductivity of group IV and group III-V semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 66, no. 19. — P. 195304.
10. *Berman R., Brock J.* The effect of isotopes on lattice heat conduction I. Lithium fluoride // *Proc. R. Soc. A.* — 1965. — Vol. 289, no. 1416. — P. 46–65.

11. *Paskov P., Slomski M., Leach J., Muth J., Paskova T.* Effect of Si doping on the thermal conductivity of bulk GaN at elevated temperatures—theory and experiment // AIP Adv. — 2017. — Vol. 7, no. 9. — P. 095302.
12. *Klemens P. G.* Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes // Solid State Physics. Vol. 7 / ed. by F. Seitz, D. Turnbull. — New York : Academic Press, Inc., 1958. — P. 1–98.
13. *Asen-Palmer M., Bartkowski K., Gmelin E., Cardona M., Zhernov A., Inyushkin A., Taldenkov A., Ozhogin V., Itoh K. M., Haller E.* Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic compositions // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 56, no. 15. — P. 9431.
14. *Ziman J.* The effect of free electrons on lattice conduction // Philos. Mag. — 1957. — Vol. 2, no. 14. — P. 292–292.
15. *Pohl R.* Thermal conductivity and phonon resonance scattering // Phys. Rev. Lett. — 1962. — Vol. 8, no. 12. — P. 481.
16. *Sichel E. K., Pankove J. I.* Thermal conductivity of GaN, 25-360 K // J. Phys. Chem. Solids. — 1977. — Vol. 38. — P. 330.
17. *Florescu D., Asnin V., Pollak F. H., Molnar R., Wood C.* High spatial resolution thermal conductivity and Raman spectroscopy investigation of hydride vapor phase epitaxy grown n-GaN/sapphire (0001): Doping dependence // J. Appl. Phys. — 2000. — Vol. 88, no. 6. — P. 3295–3300.
18. *Liu W., Balandin A. A.* Thermal conduction in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys and thin films // J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 97, no. 7. — P. 073710.
19. *Simon R. B., Anaya J., Kuball M.* Thermal conductivity of bulk GaN—Effects of oxygen, magnesium doping, and strain field compensation // Appl. Phys. Lett. — 2014. — Vol. 105, no. 20. — P. 202105.
20. *Beechem T. E., McDonald A. E., Fuller E. J., Talin A. A., Rost C. M., Maria J.-P., Gaskins J. T., Hopkins P. E., Allerman A. A.* Size dictated thermal conductivity of GaN // J. Appl. Phys. — 2016. — Vol. 120, no. 9. — P. 095104.
21. *Ziade E., Yang J., Brummer G., Nothorn D., Moustakas T., Schmidt A. J.* Thickness dependent thermal conductivity of gallium nitride // Appl. Phys. Lett. — 2017. — Vol. 110, no. 3. — P. 031903.

22. *Zheng Q., Li C., Rai A., Leach J. H., Broido D. A., Cahill D. G.* Thermal conductivity of GaN, GaN<sup>71</sup>, and SiC from 150 K to 850 K // *Phys. Rev. Mater.* — 2019. — Vol. 3, no. 1. — P. 014601.
23. *Park K., Bayram C.* Impact of dislocations on the thermal conductivity of gallium nitride studied by time-domain thermoreflectance // *J. Appl. Phys.* — 2019. — Vol. 126, no. 18. — P. 185103.
24. *Mion C., Muth J., Preble E., Hanser D.* Accurate dependence of gallium nitride thermal conductivity on dislocation density // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 89, no. 9. — P. 092123.
25. *Rounds R., Sarkar B., Sochacki T., Bockowski M., Imanishi M., Mori Y., Kirste R., Collazo R., Sitar Z.* Thermal conductivity of GaN single crystals: Influence of impurities incorporated in different growth processes // *J. Appl. Phys.* — 2018. — Vol. 124, no. 10. — P. 105106.
26. *Slack G. A., Schowalter L. J., Morelli D., Freitas Jr J. A.* Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN // *J. Crys. Growth.* — 2002. — Vol. 246, no. 3/4. — P. 287–298.
27. *Jeżowski A., Danilchenko B., Boćkowski M., Grzegory I., Krukowski S., Suski T., Paszkiewicz T.* Thermal conductivity of GaN crystals in 4.2–300 K range // *Solid State Commun.* — 2003. — Vol. 128, no. 2/3. — P. 69–73.
28. *Jeżowski A., Churiukova O., Mucha J., Suski T., Obukhov I., Danilchenko B.* Thermal conductivity of heavily doped bulk crystals GaN: O. Free carriers contribution // *Mater. Res. Express.* — 2015. — Vol. 2, no. 8. — P. 085902.
29. *Zou J., Kotchetkov D., Balandin A., Florescu D., Pollak F. H.* Thermal conductivity of GaN films: Effects of impurities and dislocations // *J. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 92, no. 5. — P. 2534–2539.
30. *Kamatagi M., Sankeshwar N., Mulimani B.* Thermal conductivity of GaN // *Diam. Relat. Mater.* — 2007. — Vol. 16, no. 1. — P. 98–106.

31. *Danilchenko B., Obukhov I., Paszkiewicz T., Wolski S., Jeżowski A.* On the upper limit of thermal conductivity GaN crystals // *Solid State Commun.* — 2007. — Vol. 144, no. 3/4. — P. 114–117.
32. *AlShaikhi A., Barman S., Srivastava G.* Theory of the lattice thermal conductivity in bulk and films of GaN // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81, no. 19. — P. 195320.
33. *Lindsay L., Broido D., Reinecke T.* Thermal conductivity and large isotope effect in GaN from first principles // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109, no. 9. — P. 095901.
34. *Katre A., Carrete J., Wang T., Madsen G. K., Mingo N.* Phonon transport unveils the prevalent point defects in GaN // *Phys. Rev. Mater.* — 2018. — Vol. 2, no. 5. — P. 050602.
35. *Mathis S., Romanov A., Chen L., Beltz G., Pompe W., Speck J.* Modeling of threading dislocation reduction in growing GaN layers // *Phys. Status Solidi A.* — 2000. — Vol. 179, no. 1. — P. 125–145.
36. *Lindsay L., Broido D.* Three-phonon phase space and lattice thermal conductivity in semiconductors // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2008. — Vol. 20, no. 16. — P. 165209.
37. *Dames C.* Ultrahigh thermal conductivity confirmed in boron arsenide // *Science.* — 2018. — Vol. 361, no. 6402. — P. 549–550.
38. *Tang D.-S., Qin G.-Z., Hu M., Cao B.-Y.* Thermal transport properties of GaN with biaxial strain and electron-phonon coupling // *J. Appl. Phys.* — 2020. — Vol. 127, no. 3. — P. 035102.
39. *Duquenne C., Besland M.-P., Tessier P., Gautron E., Scudeller Y., Averty D.* Thermal conductivity of aluminium nitride thin films prepared by reactive magnetron sputtering // *J. Phys. D.* — 2011. — Vol. 45, no. 1. — P. 015301.
40. *Zhao Y., Zhu C., Wang S., Tian J., Yang D., Chen C., Cheng H., Hing P.* Pulsed photothermal reflectance measurement of the thermal conductivity of sputtered aluminum nitride thin films // *J. Appl. Phys.* — 2004. — Vol. 96, no. 8. — P. 4563–4568.

41. *Jacquot A., Lenoir B., Dauscher A., Verardi P., Craciun F., Stölzer M., Gartner M., Dinescu M.* Optical and thermal characterization of AlN thin films deposited by pulsed laser deposition // *Appl. Surf. Sci.* — 2002. — Vol. 186, no. 1–4. — P. 507–512.
42. *Slack G. A., Tanzilli R. A., Pohl R., Vandersande J.* The intrinsic thermal conductivity of AlN // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1987. — Vol. 48, no. 7. — P. 641–647.
43. *Xu R. L., Muñoz Rojo M., Islam S., Sood A., Vareskic B., Katre A., Mingo N., Goodson K. E., Xing H. G., Jena D., [et al.].* Thermal conductivity of crystalline AlN and the influence of atomic-scale defects // *J. Appl. Phys.* — 2019. — Vol. 126, no. 18. — P. 185105.
44. *Lindsay L., Broido D., Reinecke T.* Ab initio thermal transport in compound semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87, no. 16. — P. 165201.
45. *Rounds R., Sarkar B., Alden D., Guo Q., Klump A., Hartmann C., Nagashima T., Kirste R., Franke A., Bickermann M., [et al.].* The influence of point defects on the thermal conductivity of AlN crystals // *J. Appl. Phys.* — 2018. — Vol. 123, no. 18. — P. 185107.
46. *Li W., Mingo N.* Thermal conductivity of bulk and nanowire InAs, AlN, and BeO polymorphs from first principles // *J. Appl. Phys.* — 2013. — Vol. 114. — P. 183505.
47. *Swartz E., Pohl R.* Thermal resistance at interfaces // *Appl. Phys. Lett.* — 1987. — т. 51, № 26. — с. 2200–2202.
48. *Swartz E. T., Pohl R. O.* Thermal boundary resistance // *Rev. Mod. Phys.* — 1989. — Vol. 61, no. 3. — P. 605.
49. *Sarua A., Ji H., Hilton K., Wallis D., Uren M. J., Martin T., Kuball M.* Thermal boundary resistance between GaN and substrate in AlGaN/GaN electronic devices // *IEEE Trans. Electron Dev.* — 2007. — Vol. 54, no. 12. — P. 3152–3158.
50. *Cho J., Bozorg-Grayeli E., Altman D. H., Asheghi M., Goodson K. E.* Low thermal resistances at GaN–SiC interfaces for HEMT technology // *IEEE Electron Device Lett.* — 2012. — Vol. 33, no. 3. — P. 378–380.

51. *Cho J., Li Z., Bozorg-Grayeli E., Kodama T., Francis D., Ejeckam F., Faili F., Asheghi M., Goodson K. E.* Improved thermal interfaces of GaN–diamond composite substrates for HEMT applications // IEEE Trans. Compon. Packag. Manufact. Tech. — 2012. — Vol. 3, no. 1. — P. 79–85.
52. *Polanco C. A., Lindsay L.* Phonon thermal conductance across GaN-AlN interfaces from first principles // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 99, no. 7. — P. 075202.
53. *Koh Y. K., Cao Y., Cahill D. G., Jena D.* Heat-Transport Mechanisms in Superlattices // Adv. Func. Mater. — 2009. — Vol. 19, no. 4. — P. 610–615.
54. *Roekeghem A. van, Vermeersch B., Carrete J., Mingo N.* Thermal Resistance of Ga N/Al N Graded Interfaces // Phys. Rev. Appl. — 2019. — Vol. 11, no. 3. — P. 034036.
55. *Ю П., Кардона М.* Основы физики полупроводников. — М.:ФИЗМАТЛИТ, 2002.
56. *Matys M., Adamowicz B.* Mechanism of yellow luminescence in GaN at room temperature // J. Appl. Phys. — 2017. — Vol. 121, no. 6. — P. 065104.
57. *Vurgaftman I., Meyer J.* Band parameters for nitrogen-containing semiconductors // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 94, no. 6. — P. 3675–3696.
58. *Monemar B., Paskov P., Bergman J., Toropov A., Shubina T., Malinauskas T., Usui A.* Recombination of free and bound excitons in GaN // Phys. Status Solidi B. — 2008. — Vol. 245, no. 9. — P. 1723–1740.
59. *Mattila T., Nieminen R. M.* Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 55, no. 15. — P. 9571.
60. *Koppe T., Hofsaß H., Vetter U.* Overview of band-edge and defect related luminescence in aluminum nitride // J. Lumin. — 2016. — Vol. 178. — P. 267–281.

61. *Dalmau R., Moody B., Schlessner R., Mita S., Xie J., Feneberg M., Neuschl B., Thonke K., Collazo R., Rice A., [et al.]*. Growth and characterization of AlN and AlGaN epitaxial films on AlN single crystal substrates // *J. Electrochem. Soc.* — 2011. — Vol. 158, no. 5. — H530–H535.
62. *Nepal N., Nakarmi M., Lin J., Jiang H.* Photoluminescence studies of impurity transitions in AlGaN alloys // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 89, no. 9. — P. 092107.
63. *Neugebauer J., Van de Walle C. G.* Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 69, no. 4. — P. 503–505.
64. *Yan Q., Janotti A., Scheffler M., Van de Walle C. G.* Origins of optical absorption and emission lines in AlN // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 105, no. 11. — P. 111104.
65. *Gaddy B. E., Bryan Z., Bryan I., Kirste R., Xie J., Dalmau R., Moody B., Kumagai Y., Nagashima T., Kubota Y., [et al.]*. Vacancy compensation and related donor-acceptor pair recombination in bulk AlN // *Appl. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 103, no. 16. — P. 161901.
66. *Collazo R., Xie J., Gaddy B. E., Bryan Z., Kirste R., Hoffmann M., Dalmau R., Moody B., Kumagai Y., Nagashima T., [et al.]*. On the origin of the 265 nm absorption band in AlN bulk crystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100, no. 19. — P. 191914.
67. *Gaddy B. E., Bryan Z., Bryan I., Xie J., Dalmau R., Moody B., Kumagai Y., Nagashima T., Kubota Y., Kinoshita T., [et al.]*. The role of the carbon-silicon complex in eliminating deep ultraviolet absorption in AlN // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 104, no. 20. — P. 202106.
68. *Kuball M., Benyoucef M., Beaumont B., Gibart P.* Raman mapping of epitaxial lateral overgrown GaN: Stress at the coalescence boundary // *J. Appl. Phys.* — 2001. — Vol. 90, no. 7. — P. 3656–3658.
69. *Kozawa T., Kachi T., Kano H., Taga Y., Hashimoto M., Koide N., Manabe K.* Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride // *J. Appl. Phys.* — 1994. — Vol. 75, no. 2. — P. 1098–1101.

70. *Kuball M.* Raman spectroscopy of GaN, AlGaN and AlN for process and growth monitoring/control // *Surf. Interface Anal.* — 2001. — Vol. 31, no. 10. — P. 987–999.
71. *Han S. Y., Hite J., Thaler G., Frazier R., Abernathy C., Pearton S., Choi H., Lee W., Park Y., Zavada J., [et al.]*. Effect of Gd implantation on the structural and magnetic properties of GaN and AlN // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 88, no. 4. — P. 042102.
72. *Soltamov V., Ilyin I., Soltamova A., Mokhov E., Baranov P.* Identification of the deep level defects in AlN single crystals by electron paramagnetic resonance // *J. Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 107, no. 11. — P. 113515.
73. *Tu Y., Tang Z., Zhao X., Chen Y., Zhu Z., Chu J., Fang J.* A paramagnetic neutral VAION center in wurtzite AlN for spin qubit application // *Appl. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 103, no. 7. — P. 072103.
74. *Baranov P. G., Von Bardeleben H. J., Jelezko F., Wrachtrup J.* Magnetic resonance of semiconductors and their nanostructures. — Springer, 2017.
75. *Soltamov V. A., Ilyin I. V., Soltamova A. A., Tolmachev D. O., Romanov N. G., Gurin A. S., Khramtsov V. A., Mokhov E. N., Makarov Y. N., Mamin G. V., [et al.]*. Shallow Donors and Deep-Level Color Centers in Bulk AlN Crystals: EPR, ENDOR, ODMR and Optical Studies // *Appl. Magn. Reson.* — 2013. — Vol. 44, no. 10. — P. 1139–1165.
76. *Palczewska M., Suchanek B., Dwili R., Paku K., Wagner A., Kami M., [et al.]*. Paramagnetic defects in GaN // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* — 1998. — Vol. 3.
77. *Taldenkov A., Inyushkin A., Chistotina E., Ralchenko V., Bolshakov A., Mokhov E.* Magnetic properties of the natural and isotope-modified diamond and silicon carbide // *EPJ Web Conf.* Vol. 185. — EDP Sciences, 2018. — P. 04007.
78. *Cahill D. G., Pohl R. O.* Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau // *Physical review B.* — 1987. — т. 35, № 8. — с. 4067.
79. *Cahill D. G.* Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method // *Rev. Sci. Instrum.* — 1990. — Vol. 61, no. 2. — P. 802–808.

80. *Karслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. — Москва : Наука, 1964.
81. *Dames C.* Measuring the thermal conductivity of thin films: 3 omega and related electrothermal methods // Annual Review of Heat Transfer. Vol. XVI. — New York : Begell House, 2013. — Chap. 2. P. 7–49.
82. Resistivity and temperature coefficient of resistance of various metal films / ed. by R. E. Bolz, G. L. Tuve. — Boca Raton : CRC Press, 1973. — P. 264.
83. *Borca-Tasciuc T., Kumar A. R., Chen G.* // Rev. Sci. Instrum. — 2001. — Vol. 72. — P. 2139.
84. *Mishra V., Hardin C. L., Garay J. E., Dames C.* // Rev. Sci. Instrum. — 2015. — Vol. 86. — P. 054902.
85. Thermal conductivity of dielectric single crystals / ed. by I. Grigoriev, E. Meilikhov, A. Radzig. — New York : CRC Press, 1997. — P. 440.
86. *Slack G.* // Phys. Rev. — 1962. — Vol. 126. — P. 427.
87. *Cahill D., Lee S.-M., Selinder T.* // J. Appl. Phys. — 1998. — Vol. 83. — P. 5783.
88. *Maier D., Alomari M., Grandjean N., Carlin J.-F., Forte-Poisson M.-A., Dua C., Chuvilin A., Troadec D., Gaquie're C., Kaiser U., Delage S. L., Kohn E.* // IEEE Trans. Device Mater. Reliab. — 2010. — Vol. 10. — P. 427–436.
89. *Park K., Bayram C.* // Appl. Phys. Lett. — 2016. — Vol. 109. — P. 151904.
90. *Alvarez-Quintana J., Rodríguez-Viej J.* // Sens. Actuat. A-Phys. — 2008. — Vol. 142. — P. 232.
91. *Luo C., Clarke D. R., Dryden J. R.* // J. Electron. Mater. — 2001. — Vol. 30. — P. 138.
92. *Abeles B.* Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 131. — P. 1906.
93. *Reeber R. R., Wang K.* High temperature elastic constant prediction of some group III-nitrides // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. — 2001. — Vol. 6.

94. *Casimir H. B. G.* Note on the conduction of heat in crystals // *Physica*. — 1938. — Vol. 5. — P. 495–500.
95. *Maris H. J., Tamura S. I.* Heat flow in nanostructures in the Casimir regime // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 054304.
96. *Li W., Mingo N.* Alloy enhanced anisotropy in the thermal conductivity of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  nanowires // *J. Appl. Phys.* — 2013. — Vol. 114. — P. 054307.
97. *Taylor B., Maris H. J., Elbaum C.* Phonon focusing in solids // *Phys. Rev. Lett.* — 1969. — Vol. 23. — P. 416–419.
98. *Pomerantz M., Gutfeld R. von.* Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Moscow, USSR, 1968. — 1968.
99. *Rogers S., Rollefson R.* Heat Pulses and Phonon Scattering in NaF // *Bull. Am. Phys. Soc.* — 1967. — Vol. 12. — P. 339.
100. *Федоров Ф. И.* Теория упругих волн в кристаллах. — Москва : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1965.
101. *Every A. G., Sachse W., Kim K. Y., Thompson M. O.* Phonon focusing and mode-conversion effects in silicon at ultrasonic frequencies // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65. — P. 1446.
102. *Tamura S. I.* Large-wave-vector phonons in highly dispersive crystals: Phonon-focusing effects // *Phys. Rev. B*. — 1983. — Vol. 28. — P. 897.
103. *Lax M., Narayanamurti V.* Phonon magnification and the gaussian curvature of the slowness surface in anisotropic media: detector shape effects with application to GaAs // *Phys. Rev. B*. — 1980. — Vol. 22. — P. 4876.
104. *Rösch F., Weis O.* Geometric propagation of acoustic phonons in monocrystals within anisotropic continuum acoustics // *Z. Phys. B, Condens. Matter*. — 1976. — Vol. 25. — P. 101–114.
105. *Northrop G. A., Wolfe J. P.* Ballistic phonon imaging in solids: a new look at phonon focusing // *Phys. Rev. Lett.* — 1979. — Vol. 43. — P. 1424–1427.
106. *Eisenmenger W.* Phonon imaging // *J. Phys. Colloq.* — 1981. — Vol. 42, no. C6. — P. C6–201.

107. *McCurdy A. K., Maris H. J., Elbaum C.* Anisotropic heat conduction in cubic crystals in the boundary scattering regime // *Phys. Rev. B.* — 1970. — Vol. 2. — P. 4077–4083.
108. *McCurdy A. K.* Phonon conduction in elastically anisotropic cubic crystals // *Phys. Rev. B.* — 1982. — Vol. 26. — P. 6971–6986.
109. *Inyushkin A. V., Taldenkov A. N., Ager III J. W., Haller E. E., Riemann H., Abrosimov N. V., Pohl H.-J., Becker P.* Ultrahigh thermal conductivity of isotopically enriched silicon // *J. Appl. Phys.* — 2018. — Vol. 123. — P. 095112.
110. *Kuleyev I. I., Kuleyev I. G., Bakharev S. M., Inyushkin A. V.* Effect of phonon focusing on the temperature dependence of thermal conductivity of silicon // *Phys. Status Solidi B.* — 2014. — Vol. 251. — P. 991–1000.
111. *Кулеев И., Кулеев И., Бахарев С., Устинов В.* Фокусировка фононов и фононный транспорт в монокристаллических наноструктурах. — 2018.
112. *McCurdy A. K.* Phonon focusing and phonon conduction in hexagonal crystals in the boundary-scattering regime // *Phys. Rev. B.* — 1974. — Vol. 9. — P. 466–480.
113. *Every A. G., Maznev A. A.* Boundary-limited thermal conduction of crystalline rods oriented near phonon-focusing caustics // *Phys. Lett. A.* — 2014. — Vol. 378. — P. 3372–3381.
114. *Kuleev I. I.* Influence of Focusing on Phonon Propagation and Thermal Conductivity in Single Crystal Films with Different Types of Anisotropy of Elastic Energy // *Phys. Solid State.* — 2018. — Vol. 60. — P. 870–876.
115. *Най Д.* Физические свойства кристаллов: Их описание при помощи тензоров и матриц; Пер. с англ. — Москва : Мир, 1967.
116. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. — Москва : Наука, 1965.
117. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. — New York : Wiley, 1996. — P. 112–113.
118. *Bougrov V., Levinshtein M. E., Rumyantsev S. L., Zubrilov A.* Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe // / ed. by M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur. — New York : John Wiley, Sons, 2001. — P. 1–2.

119. *Wyckoff R. W. G.* Crystal Structures. — Malabar, FL : Krieger, 1964. — P. 113.
120. *Taylor A., Jones R. M.* Silicon Carbide - A High Temperature Semiconductor // / ed. by J. R. O'Connor, J. Smiltens. — London, New York, Paris : Pergamon Press, 1960. — P. 147.
121. Properties of Group-III Nitrides / ed. by J. H. Edgar. — London : IEE, 1994.
122. *Yim W. M., Paff R. J.* Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon // J. Appl. Phys. — 1974. — Vol. 45. — P. 1456–1457.
123. *Kamitani K., Grimsditch M., Nipko J. C., Loong C. K., Okada M., Kimura I.* The elastic constants of silicon carbide: A Brillouin-scattering study of 4H and 6H SiC single crystals // J. Appl. Phys. — 1997. — Vol. 82. — P. 3152–3154.
124. *Reeber R. R., Wang K.* High temperature elastic constant prediction of some group III-nitrides // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. — 2001. — Vol. 6.
125. *Srivastava G. P.* High Thermal Conductivity Materials // / ed. by S. L. Shinde, J. S. Goela. — New York : Springer, 2006. — Chap. 1.
126. *Lindsay L., Broido D. A., Reinecke T. L.* Thermal conductivity and large isotope effect in GaN from first principles // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109. — P. 095901.
127. *Davydov V. Y., Kitaev Y. E., Goncharuk I. N., Smirnov A. N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M. B., Mirgorodsky A. P., Evarestov R. A.* Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 58. — P. 12899–12907.
128. *Protik N. H., Katre A., Lindsay L., Carrete J., Mingo N., Broido D.* Phonon thermal transport in 2H, 4H and 6H silicon carbide from first principles // Mater. Today Phys. — 2017. — Vol. 1. — P. 31–38.
129. *Feldman D. W., Parker Jr J. H., Choyke W. J., Patrick L.* Phonon dispersion curves by Raman scattering in SiC, Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 173. — P. 787–793.

130. *Ma J., Li W., Luo X.* Intrinsic thermal conductivity and its anisotropy of wurtzite InN // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 105. — P. 082103.
131. *Serrano J., Bosak A., Krisch M., Manjón F. J., Romero A. H., Garro N., Wang X., Yoshikawa A., Kuball M.* InN thin film lattice dynamics by grazing incidence inelastic X-ray scattering // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 106. — P. 205501.
132. *Kuleyev I. I., Kuleyev I. G., Bakharev S. M., Inyushkin A. V.* Effect of dispersion on the phonon focusing and anisotropy of thermal conductivity of silicon single crystals in the boundary scattering regime // *Phys. Solid State.* — 2013. — Vol. 55(7). — P. 1545–1556.
133. *Berman R., Simon F. E., Ziman J. M.* The thermal conductivity of diamond at low temperatures // *Proc. R. Soc. Lond.* — 1953. — Vol. 220A. — P. 171–183.
134. *Slack G.* Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond // *J. Appl. Phys.* — 1964. — Vol. 35. — P. 3460–3466.
135. *Mokhov E., Wolfson A.* Growth of AlN and GaN crystals by sublimation // *Single Crystals of Electronic Materials.* — Elsevier, 2019. — Chap. 12. P. 401–445.
136. *Holland M.* Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 134, 2A. — A471.
137. *Fortier D., Suzuki K.* Effect of p donors on thermal phonon scattering in Si // *J. Phys. (Paris).* — 1976. — Vol. 37, no. 2. — P. 143–147.
138. *Asheghi M., Kurabayashi K., Kasnavi R., Goodson K.* Thermal conduction in doped single-crystal silicon films // *J. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 91, no. 8. — P. 5079–5088.
139. *Vorononkov V. V., Lelikov Y. S., Zubrilov A. S., Shreter Y. G., Leonidov A. A.* Thick GaN film stress-induced self-separation // 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIcon Rus). — IEEE. 2019. — P. 833–837.
140. *Harima H.* Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2002. — Vol. 14, no. 38. — R967.

141. *Robins L. H., Horneber E., Sanford N. A., Bertness K. A., Brubaker M., Schlager J.* Raman spectroscopy based measurements of carrier concentration in n-type GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* — 2016. — Vol. 120, no. 12. — P. 124313.
142. *Yang X., Feng T., Li J., Ruan X.* Stronger role of four-phonon scattering than three-phonon scattering in thermal conductivity of III-V semiconductors at room temperature // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100, no. 24. — P. 245203.
143. *Echeverria-Arrondo C., Perez-Conde J., Bhattacharjee A.* Acceptor and donor impurities in GaN nanocrystals // *J. Appl. Phys.* — 2008. — Vol. 104, no. 4. — P. 044308.

## Список рисунков

1.1	Теплопроводности различных металлов и полупроводников при температуре 300 К из работы [37]. . . . .	19
2.1	Схема измерения теплопроводности при помощи метода продольного теплового потока. . . . .	34
2.2	Чертеж используемого для измерений 3-омега методом нагревателя. Размеры даны в микрометрах. Ширина $b$ меняется в пределах десятков микрон. . . . .	37
2.3	Зависимость амплитуды температурных колебаний от частоты, определяемая численным решением уравнения 2.8 при $b = 10$ мкм, $D = 1$ мм <sup>2</sup> /с, $P = 10$ Вт/м, $\kappa = 40$ Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> . . . .	39
2.4	Схема измерения 3-омега методом. . . . .	41
2.5	Схема контура с отрицательной обратной связью. . . . .	42
2.6	Зависимость действительной части амплитуды температурных колебаний на нагревателе-термометре, нанесенном на образец Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , от частоты тока. Амплитуда тока — 18 мА, температура — 296 К. . . . .	43
2.7	Теплопроводность Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , измеренная методами продольного теплового потока и 3-омега, в сравнении с данными $k_{\text{eff}}$ , полученными Кэхиллом [87]. Погрешности меньше размера символов. . . . .	44
3.1	Зависимость теплового сопротивления $R$ от частоты для пары нагревателей толщиной 10 и 20 мкм на структуре Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub><math>x</math></sub> Ga <sub>1-<math>x</math></sub> N ( $0.05 \leq x \leq 1$ ) при 300 К. . . . .	48
3.2	Зависимость теплового сопротивления от частоты тока, протекающего через нагреватель, для нагревателей толщиной 20 мкм на структурах Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub><math>x</math></sub> Ga <sub>1-<math>x</math></sub> N и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub><math>x</math></sub> Ga <sub>1-<math>x</math></sub> N/GaN при 300 К. . . . .	50
3.3	Соотношение между теплопроводностью и толщиной пленки GaN при 300 К. Сплошная линия - теоретическая зависимость, предложенная в [24]. . . . .	51

- 3.4 Зависимость теплопроводности слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  толщиной 580 нм от массовой доли алюминия при комнатной температуре в рамках модели виртуального кристалла. Точкой отмечены измеренные значения теплопроводности. Вставка: схематичное изображение исследуемых буферных слоев. . . . . 54
- 3.5 Зависимость теплового сопротивления структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ . Точкой отмечен минимум сопротивления при толщине 3.6 мкм. Вставка: схематичное изображение смоделированной структуры. . . . . 55
- 4.1 Фазовые  $\vec{s}$  и групповые  $\vec{v}$  скорости (в  $10^5 \text{ см с}^{-1}$ ) в GaN типа вюрцита: угловые зависимости (а) фазовых и (б) групповых скоростей, на выноске показан касп моды T2 в увеличенном масштабе; зависимость фазовых (сплошные линии) и групповых (пунктирные линии) скоростей от направления волнового вектора  $\vec{k}$  (в); соотношение между направлениями групповой скорости и волнового вектора (г), где штрих-пунктирной линией показаны сонаправленные направления. Все углы указаны относительно кристаллографической оси  $a$ . . . . . 66
- 4.2 Угловая зависимость значения теплопроводности (нормированная на  $\kappa_C$ ) и вклады различных мод с учетом эффекта фононной фокусировки для образцов круглого сечения диаметром 3 мм и длиной 30 мм (а) GaN, (б) 6H-SiC, (в) InN, (г) AlN. Углы указаны относительно оси  $a$ . Поверхности полной теплопроводности (д) и вкладов мод L (е), T1 (ж), T2 (з) в случае GaN (шкала справа дает значения теплопроводности в  $\text{Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при температуре 1 К). . . . . 71
- 4.3 Соотношение между направлениями вектора групповой скорости и волнового вектора квазипоперечной моды T2, измеренными относительно оси  $c$  в исследуемых материалах. Штрих-пунктирной линией отмечены сонаправленные направления. . . . . 74

- 4.4 Угловая зависимость нормированной на  $\kappa_C$  (здесь  $\kappa_C = 3.05 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при 1 К) величины теплопроводности образцов GaN с прямоугольным сечением размеров  $1 \times 3 \text{ мм}^2$  и длиной 20 мм при вращении относительно оси  $c$  в направлении стороны, написанной первой. Угол указан относительно оси  $c$ . . . . . 75
- 4.5 Зависимость теплопроводности  $6H$ -SiC от температуры. Квадратами обозначены экспериментальные данные из работы [134], образец R66; синяя линия — результат расчета для этого образца. . . . . 77
- 4.6 Зависимость теплопроводности AlN от температуры. Квадратами обозначены экспериментальные данные из работы [42], образец W201; синяя линия — результат расчета для этого образца. . . . . 77
- 5.1 Спектр комбинационного рассеяния света от кристаллографической плоскости (0001) кристалла нитрида алюминия, измеренный при комнатной температуре. . . . . 81
- 5.2 Зависимость теплопроводности монокристаллов нитрида алюминия от температуры. Экспериментальные данные для образца 1 обозначены красными кружками, для образца 2 — голубыми звездами. Для сравнения синими символами обозначены экспериментальные данные из работы [42]. Для всех температур выше 10 К величина погрешности меньше размера символа. Сплошная красная и пунктирная зеленая линии показывают расчетное значение величины теплопроводности образцов 1 и 2 соответственно в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки. . . . . 82
- 5.3 Зависимость теплопроводности монокристаллов нитрида алюминия от температуры в диапазоне высоких температур. Сплошные линии соответствуют результатам первопринципного расчета, проведенного в работе [44]. . . . . 84
- 5.4 Спектры комбинационного рассеяния света от кристаллографических плоскостей и кристалла нитрида галлия, измеренные при комнатной температуре. . . . . 90

- 5.5 Теплопроводность монокристаллического GaN в зависимости от температуры. Розовые круги — измеренные данные, фиолетовая линия — вычисленная зависимость теплопроводности в режиме граничного рассеяния с учетом эффекта фононной фокусировки. Погрешности эксперимента не превышают размеров символов выше 10 К и ниже 300 К. Кроме того, символами показаны результаты экспериментов [19; 22; 24; 26; 27]. 92
- 5.6 Зависимость теплопроводности монокристалла нитрида галлия от температуры в диапазоне высоких температур. Значение погрешностей начинает превышать размер символа только при температурах от 250 К и выше. . . . . 93

## Список таблиц

1	Физические свойства GaN: величина теплопроводности при температуре 300 К, показатель степенной зависимости теплопроводности от температуры при высоких температурах $\epsilon$ , температура Дебая $\Theta_D$ , кубический корень объема, приходящегося на один атом $\delta$ , постоянная Грюнайзена $\gamma$ , скорости поперечных $v_T$ и продольной мод $v_L$ (средние скорости вдоль оси $v_{\perp}$ и перпендикулярно ей $v_{\parallel}$ в случае статьи [26]), средняя скорость фононов $v_{avg}$ (усредненная по всем фононным модам по правилу Матиссена). . . . .	17
2	Используемые в литературе выражения для скорости рассеяния в фонон-фононных процессах в GaN. . . . .	22
3	Используемые в литературе выражения для резистивных процессов в GaN. $\tau_{DC}^{-1}$ — скорость рассеяния на ядре дислокаций, $\tau_S^{-1}$ — скорость рассеяния на винтовых дислокациях, $\tau_E^{-1}$ — скорость рассеяния на краевых дислокациях, $\tau_I^{-1}$ - скорость рассеяния на изотопах. $L_E$ - эффективная длина свободного пробега из [13]. . . . .	23
4	Положения рамановских пиков кристаллов AlN и GaN из [70] в обратных сантиметрах. . . . .	30
5	Использованные для вычисления параметры решётки $a$ и $c$ , атомная масса $M$ , атомный объем $\delta$ , плотность $\rho$ и упругие постоянные $C_{ij}$ (из работы [93]) и вычисленные с помощью уравнения Кристоффеля дебаевская скорость фононов $v_D$ и температура Дебая $\Theta_D$ . . . . .	53
6	Свойства решеток исследуемых кристаллов; $a$ и $c$ — параметры решетки, а $n$ — количество атомов в элементарной ячейке. . . . .	64
7	Значения упругих постоянных из работы [124] и вычисленные скорость Казимира $v_C$ , скорость Дебая $v_D$ , теплоемкость $C_v/T^3$ и температура Дебая $T_D^{el}$ ряда гексагональных кристаллов при температуре 0 К. . . . .	65

8	Точки сонаправленности исследуемых кристаллов, измеренные относительно оси $c$ . . . . .	67
9	Средние вклады мод (в %) в теплопроводность образцов круглого сечения диаметром 3 мм и длиной 30 мм. . . . .	73
10	Значения изотропной величины теплопроводности $k_C$ при температуре 1 К и коэффициента усиления $A_k$ для ряда направлений в случае образцов круглого сечения диаметром 3 мм и длиной 30 мм. Углы указаны относительно кристаллографической оси $c$ . . . . .	73