

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 300—3000 К

Парфенова И. И., Таиров Ю. М., Цветков В. Ф.

Рассмотрена теплопроводность карбида кремния, как чистого, так и легированного атомами азота и алюминия. Показано, что, кроме трехфононных процессов, необходимо учитывать также четырехфононные процессы и оптико-акустическое взаимодействие. При легировании выше уровня  $10^{18}$  см $^{-3}$  для азота и  $10^{17}$  см $^{-3}$  для алюминия значительный вклад вносят поля упругих деформаций. Проведенная впервые оценка вклада собственных носителей в общую теплопроводность показала, что заметные изменения в температурной зависимости теплопроводности наступают при температурах выше 1800 К.

В последние годы возрос интерес к карбиду кремния, который широко используется для изготовления высокотемпературных полупроводниковых приборов и приборов оптоэлектроники. Одним из наиболее интересных свойств карбида кремния с этой точки зрения является его высокая теплопроводность, которая при температурах выше 300 К оказывается больше, чем у меди [1]. Существует реальная перспектива использования карбид-кремниевой керамики, теплопроводность которой изменяется от 0.6 до 2.6 Вт/см·К в зависимости от легирующих добавок [2], в качестве подложек для интегральных микросхем. Несмотря на то что первые исследования теплопроводности SiC были проведены в конце 50-х годов, он до сих пор изучен значительно хуже, чем германий, кремний или соединения  $A^{III}B^V$ . В большинстве работ по карбиду кремния не контролировались примесный состав и политип образцов, что не позволяет однозначно интерпретировать экспериментальные данные. Наиболее корректными нам представляются данные работы [1] по беспримесной теплопроводности SiC. В этой же работе проведено единственное теоретическое рассмотрение вопроса. Более поздние данные работы [3] по примесным образцам до сих пор не нашли должного осмысления, что и стимулировало настоящую работу.

### 1. Решеточная теплопроводность

По своему строению и характеру химической связи карбид кремния подобен элементам подгруппы IVB Ge и Si. Основными отличиями являются высокая температура Дебая ( $\Theta_D = 1200$  К) и большая ширина запрещенной зоны ( $E_g = 2.4 \div 3.2$  эВ) [4]. Аналогично германию и кремнию высокотемпературная теплопроводность карбида кремния определяется решеточной составляющей.

Основным механизмом переноса тепла кристаллической решеткой, как известно, является рассеяние фононов на фононах. Для одновременного учета как нормальных трехфононных процессов, так и процессов переброса удобно использовать вариационную формулу Лейбфрида—Шлеманна [5] для теплопроводности

$$W_s = \frac{10}{3} \frac{\pi^3}{(4)^{1/3}} \frac{\hbar^3}{k^3} \frac{\gamma^2 T}{M \Theta_D^3 V_0^{1/3}} \quad (1)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $M$  — среднемолекулярный вес,  $\Theta_D$  — температура Дебая,  $V_0$  — атомный объем,  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена, характеризующая степень ангармоничности колебаний решетки.

Особенностью фононного спектра карбида кремния является достаточно большое отношение граничных частот оптической и акустической ветвей, что приводит к рассеянию акустических фононов на оптических. Дополнительное оптико-акустическое взаимодействие описывается выражением

$$W_0 = \frac{9}{32} \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{\pi} \frac{\hbar^3}{k^3} \frac{\gamma^2}{M V_0^{1/3} \Theta_D^2} f_1\left(\frac{\hbar\omega_{\text{оп}}}{kT}\right) f_2\left(\frac{\omega_{\text{оп}}}{\omega_D}\right). \quad (2)$$

Температурный фактор в (2) равен

$$f_1\left(\frac{\hbar\omega_{\text{оп}}}{kT}\right) = 1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\text{оп}}}{kT}\right) - 1}, \quad (3)$$

а частотный фактор имеет вид

$$f_2\left(\frac{\omega_{\text{оп}}}{\omega_D}\right) = \left[\left(\frac{\omega_{\text{оп}}}{\omega_D}\right)^2 - 1\right] \left[6 \frac{\omega_{\text{оп}}}{\omega_D} - 4 - \left(\frac{\omega_{\text{оп}}}{\omega_D}\right)^3\right], \quad (4)$$

где через  $\omega_D$  обозначена частота Дебая.

Кроме трехфононных, свой вклад дают и четырехфононные процессы рассеяния. Их рассмотрение необходимо, так как время релаксации четырехфононных процессов пропорционально  $T^4$ , а карбид кремния обладает высокой температурой Дебая. Оценку легко произвести с помощью соотношения

$$W_4/W_3 \approx T/T_{\text{пл}}, \quad (5)$$

где в качестве  $T_{\text{пл}}$  использовалась температура сублимации

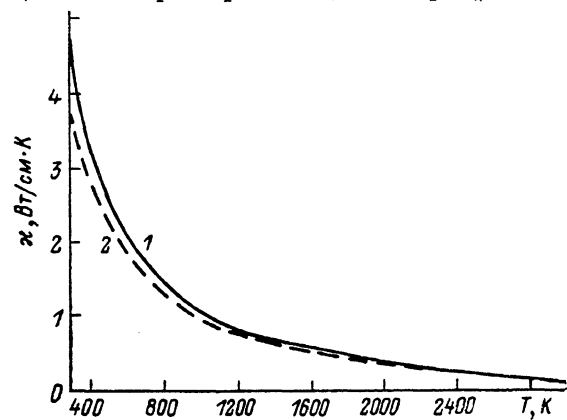


Рис. 1. Решеточная теплопроводность чистого карбида кремния в области высоких температур.

1 — экспериментальные данные из работы [1], 2 — расчет.

( $T=3103$  К). Соотношение (5) получено с учетом эмпирической связи температуры Дебая с температурой плавления (правило Линдемана).

В настоящей работе предполагалось, что в области температур 300—3000 К без учета граничного рассеяния решеточное теплосоппротивление можно представить в виде суммы

$$W = W_3 + W_4 + W_0. \quad (6)$$

Рассчитанная в этом приближении теплопроводность чистого карбида кремния представлена на рис. 1. Использованные в расчетах параметры материала сведены в таблицу.

Легирование карбида кремния приводит к дополнительному рассеянию фононов на нарушениях кристаллической решетки. Искажения, вызываемые атомами примесей, обусловлены локальными изменениями как массы атомов (изотопический эффект), так и силовых постоянных. Если изотопический вклад рассматривался практически во всех работах, посвященных изучению примес-

Параметры карбида кремния [4], использованные в работе

$D_0$ , г/см <sup>3</sup>	$V_0 \cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup>	$M$ , а. е. м.	$\Theta_D$ , К	$v \cdot 10^{-5}$ , см/с	$\gamma$	$C_D$ , эВ	$m_g^*, m_0$	$m_h^*, m_0$	$\tau$
3.21	10.4	20.05	1200	8.1	0.1554	11.5	0.4	1	2

ной теплопроводности карбида кремния, то искажения кристаллической решетки, обусловленные отличием геометрических размеров атомов примеси от атомов матрицы, полностью игнорировались.

Будем считать, что потенциал деформации, вносимой точечным дефектом, настолько мал, что не изменяет существующий в чистом кристалле фононный спектр. Тогда в континуальном приближении, которое достаточно хорошо описывает структурные искажения решетки [6], для нескоррелированного распределения атомов примеси и для изотропного времени релаксации имеем

$$W_I = \frac{9\pi}{7} \frac{\Theta_D V_0 A}{\hbar v^2}. \quad (7)$$

Здесь

$$A = x(1-x) \left[ \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 + d\varepsilon^2 \right], \quad (8)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta r}{r_0} \left( \frac{\mu}{\mu+1} \right), \quad \mu = \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)},$$

$$x = \frac{N_{\text{пр}}}{N_{\text{собр}}}, \quad (9)$$

$N_{\text{пр}}$ ,  $N_{\text{собр}}$  — концентрация атомов примеси и атомов матрицы,  $\Delta M$  и  $\Delta r$  — изменение массы и атомного радиуса при замещении одного атома,  $r_0$  и  $M$  — средние атомные радиус и масса,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $v$  — средняя скорость фононов. Оценка параметра  $d$  из соотношений, связывающих упругие постоянные полупроводника с атомным объемом, дает [7]

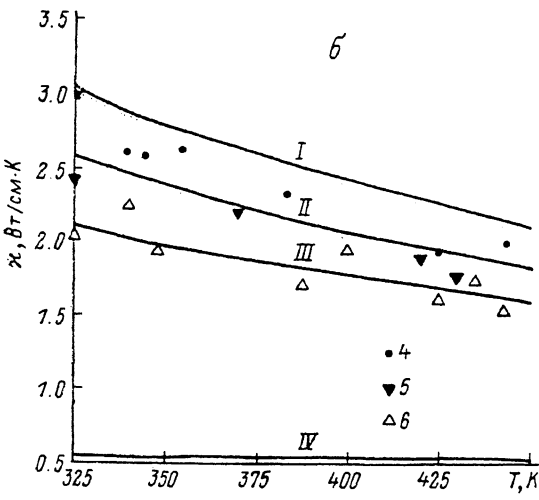
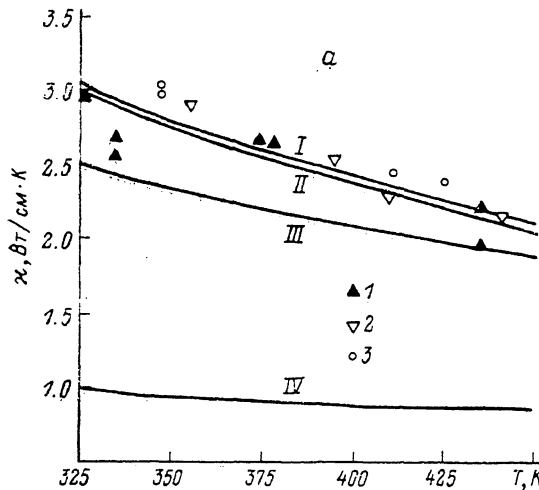


Рис. 2. Решеточная теплопроводность карбида кремния, легированного азотом (а) и алюминием (б).

Точки — экспериментальные данные [3];  $N_N$ , см<sup>-3</sup>: 1 —  $8 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $5 \cdot 10^{16}$ , 3 —  $10^{18}$ .  $N_{Al}$ , см<sup>-3</sup>: 4 —  $2 \cdot 10^{16}$ , 5 —  $5 \cdot 10^{18}$ , 6 —  $5 \cdot 10^{19}$ . Линии — расчет для концентрации примесей, см<sup>-3</sup>: I —  $10^{18}$ , II —  $10^{18}$ , III —  $10^{18}$ , IV —  $10^{20}$ .

$$d = 2 \left[ 4 + \frac{24}{5^{1/2}} \gamma \right]^2. \quad (10)$$

Отметим, что правая часть выражения (7) не зависит от температуры.

Одними из основных примесей в карбиде кремния являются азот N и алюминий Al, замещающие атомы углерода и кремния соответственно. Отличия масс атомов N от C и Al от Si малы. Поэтому основной вклад в величину  $A$  дает второе слагаемое выражения (8), связанное с изменением силовых постоянных. Атомы алюминия, имеющие большие геометрические размеры, чем атомы азота, вызывают более сильные искажения кристаллической решетки. Как следствие, это увеличивает рассеяние фононов и приводит к меньшей величине теплопроводности при той же концентрации примеси. Примеры рассчитанных зависимостей  $\kappa = \kappa(T)$  для примесей азота и алюминия приведены на рис. 2 вместе с данными [3]. Наблюдается хорошее согласие с экспериментальными результатами.

Нетривиально изменение теплопроводности при различных уровнях легирования. При концентрации азота меньше  $10^{18}$  см $^{-3}$  вклад примесного члена  $W_I$  меньше ангармонического рассеяния  $W$  и заметного изменения теплопроводности не наблюдается. При концентрациях  $10^{19}$  см $^{-3}$  происходит падение теплопроводности в несколько раз (рис. 2, а). В случае примеси алюминия подобный эффект наступает при более низких уровнях легирования  $10^{18}$  см $^{-3}$  (рис. 2, б). Это связано с тем, что параметр  $\epsilon^2$  в выражении (8) для алюминия приблизительно в 2.25 раза больше, чем для атома азота. Аналогичный эффект наблюдался и в германии, легированной как донорами, так и акцепторами [8, 9]. Примеси в Ge оказывали влияние на решеточную теплопроводность лишь при концентрациях больше  $10^{17}$  см $^{-3}$ . Отметим также, что если в германии образцы  $p$ -типа всегда имели теплопроводность выше образцов  $n$ -типа [10], то в карбиде кремния ситуация оказывается противоположной.

## 2. Электронная теплопроводность

При высоких температурах свой вклад в теплопроводность начинают вносить и свободные носители заряда. Концентрация свободных носителей заряда при температурах ниже 1600 К определяется примесями. Рассмотрим электронную теплопроводность на примере карбида кремния, легированного азотом.

В приближении квадратичного закона дисперсии  $E_k$  электронов теплопроводность дается выражением [11]

$$\alpha = \frac{1}{T} \left( K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right), \quad (11)$$

где  $K_l$  — интегралы вида

$$K_l = \frac{(2)^{3/2} m_e^{*1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \left( -\frac{\partial n_F^0}{\partial E_k} \right) \tau_k E_k^l E_k^{3/2} dE_k = \frac{n}{m_e^*} \langle \tau_k E_k^l \rangle. \quad (12)$$

Здесь  $m_e^*$  — эффективная масса электрона в зоне проводимости,  $\tau_k$  — время свободного пробега электрона,  $n_F^0$  — функция распределения Ферми,  $n$  — концентрация носителей в зоне. Время свободного пробега определяется механизмами рассеяния носителей. Наиболее распространенным механизмом рассеяния электронов обычно является рассеяние на акустических колебаниях решетки, что дает степенную зависимость  $\tau_k$ :

$$\tau_k = \tau_0 E_k^l = \frac{\pi}{(2)^{1/2}} \frac{D_0 v^2 \hbar^4}{C_D^2 m_k^{*3/2} k T} E_k^{-1/2}. \quad (13)$$

Здесь  $D_0$  — плотность,  $C_D$  — деформационный потенциал. Рассчитанная с учетом трех эквивалентных минимумов в зоне проводимости теплопроводность карбида кремния с различной степенью легирования азотом приведена на рис. 3. Как видно, с увеличением температуры происходит повышение теплопроводности, связанное с увеличением концентрации свободных носителей в зоне. По порядку величины электронная теплопроводность значительно меньше решеточной и не вносит заметного вклада в общую теплопроводность.

Так как карбид кремния имеет большую ширину запрещенной зоны, то несомненный интерес представляет биполярная составляющая теплопроводности, обусловленная собственной проводимостью. Для двухзонной структуры полупроводника теплопроводность, как известно, имеет вид [11]

$$\begin{aligned} \alpha = & \frac{n_e}{T m_e^*} \left[ \langle \tau_e E_e^2 \rangle - \frac{\langle \tau_e E_e \rangle^2}{\langle \tau_e \rangle} \right] + \frac{n_h}{T m_h^*} \left[ \langle \tau_h E_h^2 \rangle - \frac{\langle \tau_h E_h \rangle^2}{\langle \tau_h \rangle} \right] + \\ & + \frac{n_e n_h \langle \tau_e \rangle \langle \tau_h \rangle \left[ \frac{\langle \tau_e E_e \rangle}{\langle \tau_e \rangle} + \frac{\langle \tau_h E_h \rangle}{\langle \tau_h \rangle} + E_g \right]^2}{T m_e^* m_h^* \left[ \frac{n_e}{m_e^*} \langle \tau_e \rangle + \frac{n_h}{m_h^*} \langle \tau_h \rangle \right]}. \end{aligned} \quad (14)$$

Если первые два члена в этом выражении описывают перенос кинетической энергии в зонах, то последний член — перенос энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны, парой электрон—дырка. Времена свободного пробега  $\tau_h$  и  $\tau_v$  определяются механизмами рассеяния и в общем случае отличны друг от друга. Наиболее обычным, однако, является приближение равенства времен свободного пробега электрона и дырки. Результаты расчета, в котором предполагалось рассеяние электронов и дырок на акустических фононах и учитывалась температурная зависимость ширины запрещенной зоны SiC, приведены на рис. 4. Как и ожидалось, биполярная составляющая оказалась меньше решеточной, но значительно больше однополярной. При температурах выше 1800 К биполярная составляющая заметно изменяет наклон температурной зависимости  $\kappa(T)$ .

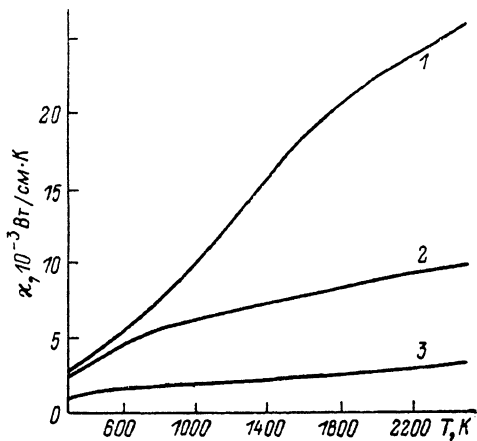


Рис. 3. Электронная теплопроводность карбида кремния с различной степенью легирования азотом.

$N_N \cdot 10^{-19}, \text{ см}^{-3}$ : 1 — 10, 2 — 1, 3 — 0.1.

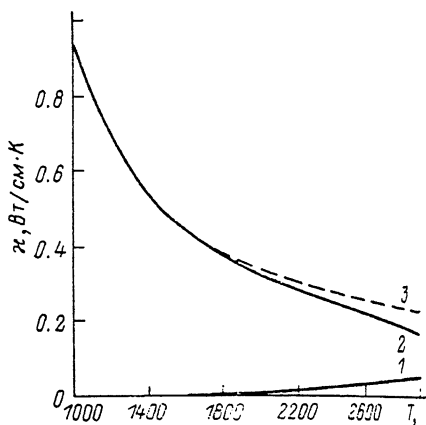


Рис. 4. Температурная зависимость общей теплопроводности карбида кремния.

1 — биполярная составляющая, 2 — решеточная, 3 — суммарная теплопроводность.

### 3. Обсуждение

В области температур 300—3000 К теплопроводность чистого карбида кремния определяется решеточной составляющей. При этом основным механизмом рассеяния фононов являются трехфононные ангармонические взаимодействия, в том числе и оптико-акустическое рассеяние, и четырехфононное рассеяние.

Легирование карбида кремния приводит к сдвигу максимума теплопроводности в область высоких температур и к одновременному ее понижению из-за возникновения новых каналов рассеяния фононов, и в частности рассеяния полем деформации точечного дефекта. Величина теплопроводности при этом зависит от различия геометрических размеров атомов примеси и матрицы: искажения, вносимые атомом алюминия, больше искажений, вносимых атомом азота, и соответственно теплопроводность SiC : N выше, чем SiC : Al. Этим, вероятно, можно объяснить и отмеченное выше отличие от легированного германия.

Атом азота меньше замещаемого им атома углерода и является центром сжатия ( $\epsilon < 0$ ). Атомы алюминия, наоборот, больше атомов кремния и являются центрами растяжения ( $\epsilon > 0$ ). В случае одновременного легирования карбида кремния азотом и алюминием возможна взаимная компенсация полей деформаций. В этом случае теплопроводность компенсированного материала должна приближаться к теплопроводности чистого карбида кремния, что наблюдалось в эксперименте [1].

Теплопроводность, обусловленная свободными носителями заряда, приводит к заметному подъему высокотемпературного хвоста зависимости  $\kappa(T)$ . Основной вклад при этом дает биполярная составляющая. Интересно отметить, что

изменение наклона температурной зависимости теплопроводности в карбиде кремния начинается уже при 1800 К, в то время как в кремнии ( $\Theta_D=674$  К) аналогичные изменения наблюдаются лишь выше 1900 К [12]. Это, несомненно, обусловлено большой шириной запрещенной зоны SiC.

Интересно сравнить теплопроводность карбида кремния с теплопроводностью материалов, используемых в настоящее время для подложек интегральных микросхем. Наибольшее распространение получила керамика на основе ВеО с  $\kappa \approx 0.25$  Вт/см·К. Однако она очень токсична, что вынуждает вести поиск других материалов. Теплопроводность керамики на основе  $Al_2O_3$  (0.04 Вт/см·К) более чем на порядок ниже, чем у карбида кремния. Высока также теплопроводность промышленно еще не освоенной керамики на основе нитрида алюминия (0.25 Вт/см·К). Как видно, теплопроводность карбида кремния оказывается выше, чем у этих материалов, а небольшие легирующие добавки позволяют управлять ее уровнем.

#### Список литературы

- [1] Slack G. A. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 3460—3467.
- [2] Takeda Y. // Jogo Kyokuishi. 1987. V. 95 (9). P. 860—863.
- [3] Burgemeister E. A., Munch W., Pettenpaul E. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 5790—5803.
- [4] Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. // Справочник по электротехническим материалам. Т. 3. М., 1988. С. 446—472.
- [5] Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. М., 1972. 536 с.
- [6] Копылов А. А., Парфенова И. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 2. С. 441—446.
- [7] Abeles B. // Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 1206—1210.
- [8] Иоффе А. В. // ФТТ. 1967. Т. 8. В. 8. С. 2439—2445.
- [9] Иоффе А. В. // ФТТ. 1968. Т. 11. В. 11. С. 3430—3438.
- [10] Алиев М. И., Фистуль В. И., Араслы Д. Г. // ФТТ. 1964. Т. 6. В. 12. С. 3700—3705.
- [11] Смирнов И. А., Тамарченко В. И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л., 1977. 151 с.
- [12] Fulkerson W., Moore J. P., Willany R. K. W. et al. // Phys. Rev. 1968. V. 167. P. 765—771.

Ленинградский электротехнический институт  
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Получена 12.09.1989  
Принята к печати 19.09.1989