

13,03

Теплопроводность SiC: расчет изотопического эффекта из первых принципов

© Д.А. Чернодубов, А.В. Инюшкин

НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: Chernodubov_DA@nrcki.ru

Поступила в Редакцию 14 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 14 апреля 2023 г.

Принята к публикации 6 мая 2023 г.

В рамках первопринципного подхода проведен расчет температурной зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ кристалла гексагонального карбида кремния политипа 2H-SiC для ориентации теплового потока в базисной плоскости и вдоль гексагональной оси c в диапазоне температур от 100 до 500 К. Рассмотрено влияние изотопического беспорядка по кремнию и углероду на теплопроводность. Найдено, что при температуре 300 К теплопроводность изотопически чистого 2H-SiC, содержащего 100% ^{28}Si и 100% ^{12}C , больше, чем кристаллов с природной композицией изотопов кремния и углерода, на 15.2% и 12.4% для направлений вдоль и поперек базисной плоскости соответственно. Для кристаллов с природной смесью изотопов углерода ^{13}C изотопический эффект по кремнию составляет 14.5% и 11.9% для этих направлений.

Ключевые слова: монокристалл, теплопроводность, карбид кремния, первопринципные расчеты.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55669.62

1. Введение

Карбид кремния SiC входит в состав немногочисленной группы широкозонных полупроводников с теплопроводностью выше, чем у меди [1]. Высокая теплопроводность SiC, наряду с другими его замечательными электронными и оптическими свойствами, делает его очень привлекательным материалом для высокочастотной и силовой электроники и для оптических приложений [2,3]. Карбид кремния имеет свыше 200 политипных модификаций, таких как кубический 3C-SiC, гексагональные 4H- и 6H-SiC и ромбоэдрические 15R- и 21R-SiC. Теплопроводность изучена экспериментально и теоретически для ограниченного ряда политипов — 3C-SiC, 4H- и 6H-SiC, объемные кристаллы которых доступны и используются на практике. Наиболее чистые кристаллы SiC показывают температурную зависимость $\kappa(T)$, характерную для нормальных кристаллических диэлектриков с фононным механизмом теплопроводности [1]. При относительно высоких температурах, в том числе при комнатной температуре, $\kappa(T)$ увеличивается с понижением температуры из-за уменьшения вклада ангармонических фонон-фононных процессов в суммарную скорость рассеяния фононов. При пониженной температуре теплопроводность достигает максимального значения. При этом скорость фонон-фононных процессов сравнивается со скоростями рассеяния на точечных дефектах и границах образца. К точечным дефектам относят как „примесные изотопы“ элементов, входящих в состав соединения, так и химические примеси и структурные дефекты кристаллической решетки (вакансии, междоузлия и другие). Примесные

изотопы, имеющие атомные массы, отличающиеся от массы атома матрицы, случайным образом распределены по узлам кристаллической решетки. Это нарушает трансляционную симметрию кристалла, что приводит к появлению изотопического рассеяния фононов. Это рассеяние может сильно уменьшить теплопроводность чистых кристаллов (см., например, [4]).

Многие элементы, входящие в состав полупроводников, имеют два и более стабильных изотопа. Например, природная композиция изотопов кремния ^{nat}Si содержит 92.223% ^{28}Si , 4.685% ^{29}Si и 3.092% ^{30}Si . Углерод ^{nat}C природного состава включает 98.93% ^{12}C и 1.07% ^{13}C . Эксперименты показали, что даже такая небольшая „примесь“ изотопа ^{13}C вызывает сильное уменьшение, примерно на 50%, теплопроводности алмаза по сравнению с обогащенным до 99.93% по изотопу ^{12}C кристаллом при комнатной температуре [5–7]. Большая жесткость решетки, слабый ангармонизм и относительно большая разность масс изотопов вызывают такой сильный изотопный эффект в алмазе. В кристаллическом кремнии „примесные“ изотопы ^{29}Si и ^{30}Si уменьшают теплопроводность на 8% согласно результатам измерений [8–10]. Для карбида кремния в литературе имеется одна работа [11], посвященная экспериментальному изучению изотопического эффекта в теплопроводности SiC политипа 4H-SiC. Образцы в виде пленок толщиной $75\ \mu\text{m}$ с концентрацией ^{28}Si и ^{12}C до 99.5% были получены методом CVD на кристаллических подложках 4H-SiC. Их теплопроводность в направлении гексагональной оси c измерялась методом нестационарного теплового отражения (*transient thermoreflectance method*). Было обнаружено увеличение

теплопроводности за счет обогащения не менее 18% при температуре немного (на несколько десятков градусов) выше комнатной температуры.

Имеются теоретические оценки изотопического эффекта для некоторых политипов SiC. Так в работах [1,12] в рамках феноменологической теории Каллауэя получена оценка эффекта 36% для неуказанной кристаллической фазы SiC при 300 К. В последние десятилетия значительный прогресс достигнут в теории теплопроводности, основанной на первых принципах и не привлекающей дополнительных эмпирических предположений [13,14]. В частности, были проведены расчеты $\kappa(T)$ для кремния, германия и алмаза, результаты которых хорошо согласуются с экспериментальными данными, в том числе по изотопическому эффекту. В случае изотопического эффекта в карбиде кремния опубликованы расчеты из первых принципов только для кубического 3C-SiC, которые показали, что эффект для него составляет 20% [14]. Недавно в работе [15] были представлены расчеты температурной зависимости $\kappa(T)$ для политипов 2H-, 4H- и 6H-SiC, но изотопический эффект не изучался. В настоящей статье мы сообщаем о расчетах теплопроводности политипа 2H-SiC в интервале $100 < T < 500$ К, рассмотрены разные смеси изотопов кремния и углерода, обсуждается влияние изотопического беспорядка на главные компоненты тензора теплопроводности.

2. Вычислительные методы

Теплопроводность гексагональных кристаллов является анизотропной, описывается тензором второго ранга с двумя, вообще говоря, разными диагональными компонентами для направлений вдоль гексагональной оси c и в направлении перпендикулярном этой оси, т.е. в базальной плоскости. Компоненты часто называют по их ориентации относительно этой плоскости: первую компоненту обозначают как перпендикулярную (или *out-of-plane*) κ_{out} , а вторую — параллельную (или *in-plane*) κ_{in} . Расчет фононной теплопроводности карбида кремния выполнен по методике, представленной в работах [15–18] с использованием пакета ShengBTE [19]. Теплопроводность кристалла определяется выражением (см., например, [16]):

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

где суммирование проводится по всем фононным модам $\lambda \equiv (\mathbf{q}, j)$ с волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией j ; C_{λ} — удельная (объемная) теплоемкость фононной моды λ ; $v_{\lambda,\alpha}$ — групповая скорость моды λ вдоль направления α в прямоугольной (декартовой) системе координат, а τ_{λ} — время жизни моды λ . Расчет фононного спектра и времен релаксации фононов в трехфононных процессах рассеяния проведен на сетке $25 \times 25 \times 15$ волновых векторов в зоне Бриллюэна. В качестве силовых постоянных

второго порядка использованы значения, вычисленные в работе [20] с использованием пакета QUANTUM ESPRESSO [21] на сетке $6 \times 6 \times 4$ примитивных ячеек (576 атомов). Межатомные силовые постоянные третьего порядка вычислены с использованием суперъячейки размером $3 \times 3 \times 3$ (108 атомов) в работе [15]. Далее величины теплопроводности определены при помощи решения транспортного уравнения Больцмана с учетом трехфононных процессов рассеяния и рассеяния на примесных изотопах, при этом полное решение правильно учитывает различие между фонон-фононными нормальными (с сохранением квазиимпульса) и резистивными (с перебросом квазиимпульса) процессами.

В полиатомном кристалле скорость рассеяния фононов на изотопах, случайно распределенных по узлам решетки, определяется выражением [22]

$$\tau_{iso}^{-1}(\lambda, \omega) = \frac{\pi}{2N} \omega^2(\lambda) \sum_{\lambda'} \delta(\omega(\lambda) - \omega(\lambda')) \times \sum_{\sigma} g(\sigma) |\mathbf{e}^*(\sigma, \lambda') \cdot \mathbf{e}(\sigma, \lambda)|^2, \quad (2)$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле, а $\mathbf{e}(\sigma, \lambda)$ — вектор поляризации фононной моды λ и атома σ . Постоянная $g(\sigma)$ — параметр изотопического беспорядка, который определяет скорость изотопического рассеяния:

$$g(\sigma) = \sum_i c_i(\sigma) \left(\frac{\Delta M_i(\sigma)}{\bar{M}(\sigma)} \right)^2, \quad (3)$$

где $\Delta M_i(\sigma) = M_i(\sigma) - \bar{M}(\sigma)$, $M_i(\sigma)$ и $\bar{M}(\sigma)$ есть масса i -го изотопа и средняя масса атома σ , c_i — концентрация i -го изотопа. Скорости рассеяния в трехфононных процессах и изотопического рассеяния суммируются в соответствии с правилом Маттиссена.

3. Результаты и обсуждение

Насколько нам известно, в литературе нет экспериментальных данных по теплопроводности кристаллов 2H-SiC. Мы сравнили наши расчетные зависимости $\kappa_{in}(T)$ и $\kappa_{out}(T)$ с результатами работы [15] для 2H-SiC с природным составом изотопов кремния и углерода. Полученные в настоящей работе значения теплопроводности немного, в пределах 5%, меньше величин из работы [15]. Так при температуре 300 К наше значение $\kappa_{in}(T) = 486$ W/(m K) меньше примерно на 4%, а для $\kappa_{out}(T) = 435$ W/(m K) — на 2%. В обоих работах уравнение Больцмана решалось методом итераций с использованием пакета ShengBTE [19]. Возможно, небольшое расхождение обусловлено использованием разных критериев для остановки итерационного процесса.

Теплопроводность $\kappa_{in}(T)$ вдоль базальной плоскости выше, чем вдоль оси c . Величина анизотропии составляет примерно 11.6% для кристалла с природным

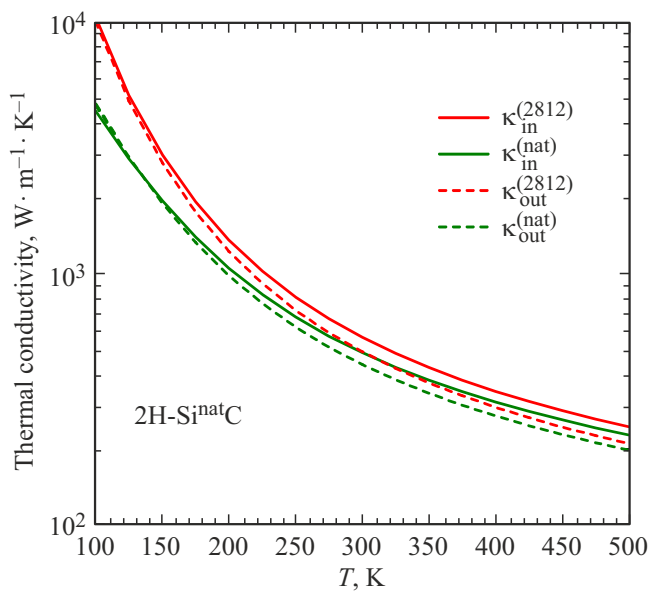


Рис. 1. Температурная зависимость компонент теплопроводности $\kappa_{in}(T)$ и $\kappa_{out}(T)$ для $2H\text{-SiC}$ с природной и моноизотопной композициями элементов. Сплошные линии соответствуют $\kappa_{in}(T)$, пунктирные — $\kappa_{out}(T)$. Красным цветом показаны данные для моноизотопного состава ($^{28}\text{Si}^{12}\text{C}$), а зеленым — для природной композиции $^{nat}\text{Si}^{nat}\text{C}$.

изотопическим составом, но немного больше, 14.4% для моноизотопного кристалла при 300 К.

На рис. 1 показаны результаты расчетов теплопроводности $2H\text{-SiC}$ с двумя композициями изотопов кремния и углерода — природной $\kappa_{in,out}^{(nat)}(T)$ и моноизотопной, состоящей на 100% из изотопов ^{28}Si и ^{12}C , $\kappa_{in,out}^{(2812)}(T)$. Для обоих направлений в кристалле получен ожидаемый результат — кристалл с меньшим изотопическим беспорядком имеет более высокую теплопроводность. Величина изотопического эффекта, т.е. отношение теплопроводности моноизотопного кристалла к теплопроводности кристалла с природным составом $\kappa^{(2812)}(T)/\kappa^{(nat)}(T) - 1$, растет с понижением температуры (см. рис. 2), причем эффект больше для $\kappa_{in}(T)$. При комнатной температуре эффект составляет 15.2% для $\kappa_{in}(T)$ и 12.4% для $\kappa_{out}(T)$. Полученные значения для гексагонального $2H\text{-SiC}$ заметно меньше, чем 20%, предсказанные теоретически для кубического $3C\text{-SiC}$ [14]. Согласно расчетам [15], теплопроводность SiC уменьшается в ряду $2H$, $4H$, $6H$. Это обусловлено тем, что у этих кристаллов с увеличением числа атомов в элементарной ячейке растет число низкочастотных оптических ветвей фононного спектра, которые имеют низкие групповые скорости, и уменьшается интервал между частотами акустических и оптических фононов [15]. Все это приводит к увеличению скорости рассеяния акустических фононов в фононофонных процессах.

В результате изотопический эффект, который определяется соотношением скоростей рассеяния в фоно-

фонных процессах и изотопического рассеяния, как ожидается должен уменьшаться в ряду $2H$, $4H$, $6H$. В рассматриваемом случае $2H\text{-SiC}$ увеличение изотопического эффекта с понижением температуры обусловлено относительно сильным уменьшением вклада трехфононных процессов (в первую очередь — из-за „вымораживания“ процессов с перебросом) в теплопроводность по сравнению с вкладом изотопического рассеяния.

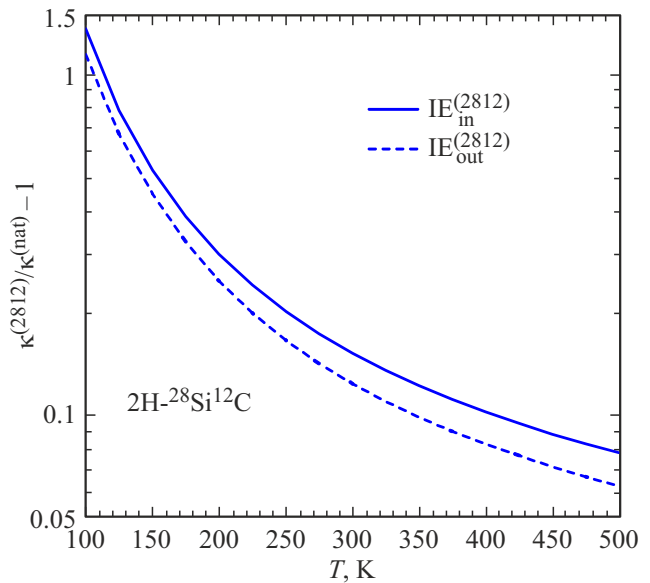


Рис. 2. Изотопный эффект $\kappa^{(28)}(T)/\kappa^{(nat)}(T) - 1$ как функция температуры для $2H\text{-SiC}$. Сплошные линии соответствуют $\kappa_{in}(T)$, пунктирные — $\kappa_{out}(T)$.

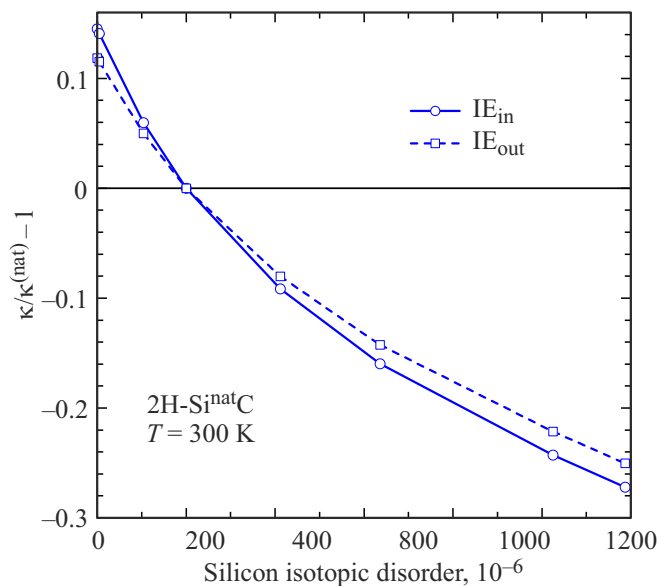


Рис. 3. Зависимость компонент тензора теплопроводности для $2H\text{-SiC}$ от параметра изотопического беспорядка $g(\text{Si})$ при температуре 300 К. Приведены величины теплопроводности, нормированные на значение теплопроводности кристалла с природным составом изотопов кремния.

По мере роста изотопического беспорядка $g(\text{Si})$ растет скорость изотопического рассеяния, и, соответственно, уменьшается теплопроводность. Это иллюстрирует рис. 3. Здесь показано относительное изменение теплопроводности, нормированной на значение для природного изотопического состава кремния, в зависимости от параметра $g(\text{Si})$ для кремниевой подрешетки (углеродная подрешетка имеет природную композицию изотопов $^{\text{nat}}\text{C}$). Максимальная величина параметра $g(\text{Si}) \approx 1187$ соответствует составу 50% ^{28}Si и 50% ^{30}Si . Можно отметить следующий интересный результат — диапазон изменения приведенной теплопроводности шире для компоненты κ_{in} . Это может указывать на то, что относительный вклад изотопического рассеяния в теплопроводность κ_{in} больше по сравнению с вкладом трехфононных процессов, чем в случае κ_{out} . Это согласуется с меньшей величиной κ_{out} по сравнению с κ_{in} (см. рис. 1 и рис. 2).

Рис. 4 показывает дифференциальный вклад $\kappa_{\text{in}}(\nu)$ фононных мод в теплопроводность κ_{in} в зависимости от частоты ν мод для кристаллов с разными изотопическими составами. Зависимость $\kappa_{\text{in}}^{(2812)}(\nu)$ — это теплопроводность фононных мод, обусловленная только внутренне присущими трехфононными процессами рассеяния, а $\kappa_{\text{in}}^{(28)}(\nu)$ — когда дополнительно имеется рассеяние фононов на изотопах углеродной подрешетки с природной композицией $^{\text{nat}}\text{C}$. Функция $\kappa_{\text{in}}^{(\text{nat})}(\nu)$ представляет теплопроводность кристалла с природной композицией изотопов по обоим элементам. Разность $\kappa_{\text{in}}^{(2812)}(\nu) - \kappa_{\text{in}}^{(28)}(\nu)$, представленная кривой $\delta\kappa_{\text{in}}^{(\text{C})}$, показывает, насколько рассеяние на изотопах углерода природной композиции уменьшает теплопроводность фононных мод. А кривая $\delta\kappa_{\text{in}}^{\text{Si}} = \kappa_{\text{in}}^{(28)}(\nu) - \kappa_{\text{in}}^{(\text{nat})}(\nu)$ — это эффект от „включения“ рассеяния на изотопах природной композиции кремния.

Из рис. 4 видно, что рассеяние на изотопах пренебрежимо мало влияет на теплопроводность фононных мод в низкочастотной области спектра до 3 ТГц для кристалла с природной композицией изотопов. Это обусловлено тем, что в этом диапазоне частот трехфононные процессы на 2–3 порядка величины интенсивнее рассеивают фононы, чем „примесные“ изотопы (см. рис. 8 из [15]). С ростом частоты скорость изотопического рассеяния приближается к скорости трехфононных процессов. Причем рассеяние фононов на изотопах кремния, а не углерода, подавляет теплопроводность. Это рассеяние играет заметную роль для фононных частот примерно от 7 до 12 ТГц, где имеется пик в плотности фононных состояний.

Расчеты показали, что теплопроводность (интегральная) $\kappa_{\text{in}}^{(2812)}$ моноизотопного по двум элементам кристалла $^{28}\text{Si}^{12}\text{C}$ всего примерно на 0.6% выше, чем кристалла $^{28}\text{Si}^{\text{nat}}\text{C}$. Таким образом, изотопический беспорядок по углероду незначительно уменьшает теплопроводность κ_{in} при 300 К. Этот результат обусловлен двумя обстоятельствами. Первое, изотопический беспорядок в углеродной подсистеме примерно в 3 раза меньше, чем

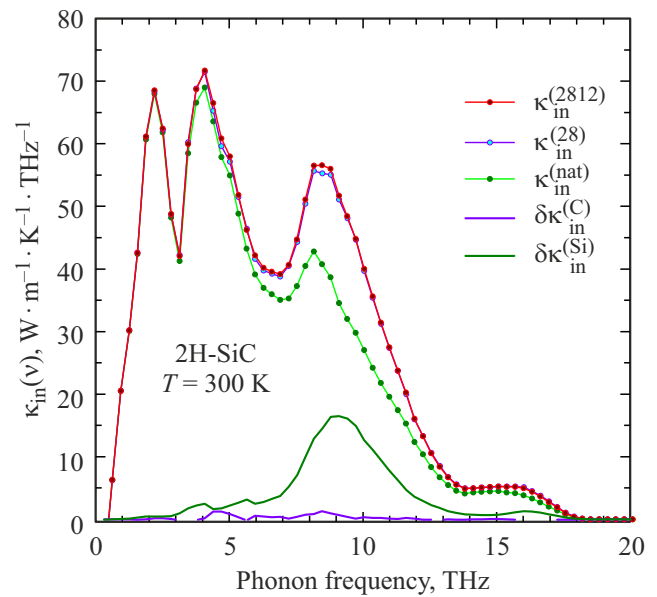


Рис. 4. Зависимость дифференциального вклада $\kappa_{\text{in}}(\nu)$ в κ_{in} для 2H-SiC от частоты ν фононных мод при температуре 300 К. Представлены данные для кристаллов с разными изотопными композициями кремния и углерода.

в кремниевой: $g(\text{C}) = 73.9$, $g(\text{Si}) = 200.7$. Второе, из-за малой массы атомов углерода их волновые векторы $\mathbf{e}(\text{C}, \lambda)$ значительно меньше таковых у кремния $\mathbf{e}(\text{Si}, \lambda)$ в диапазоне акустических фононов, которые доминируют в теплопроводности. Поскольку скорость изотопического рассеяния сильно зависит от волнового вектора (см. формулу (2), как четвертая степень вектора в случае кубического кристалла [23]), то этот фактор также значительно уменьшает эффективность рассеяния на изотопах углерода. Отметим также, что углеродный изотопический эффект в теплопроводности κ_{out} еще меньше и составляет 0.5% при 300 К.

4. Заключение

Представлены результаты расчетов компонент тензора теплопроводности гексагонального кристалла карбида кремния политипа 2H-SiC для различных композиций изотопов кремния и углерода. Найдено, в согласии с опубликованными теоретическими данными, что величина теплопроводности вдоль гексагональной оси меньше, чем вдоль базисной плоскости. Моноизотопный кристалл $^{28}\text{Si}^{12}\text{C}$ имеет теплопроводность на 15.2% и 12.4% выше, чем кристалл с природными смесями изотопов кремния и углерода соответственно для $\kappa_{\text{in}}(T)$ и $\kappa_{\text{out}}(T)$ при 300 К. Более сильный изотопический эффект для $\kappa_{\text{in}}(T)$ по сравнению с $\kappa_{\text{out}}(T)$ и большой диапазон изменения теплопроводности $\kappa_{\text{in}}(300 \text{ К})$ при изменении изотопического состава свидетельствуют об относительно большем вкладе изотопического рассеяния для направления вдоль базисной плоскости кристалла. Вклад

рассеяния на изотопах углерода природной композиции в теплопроводность моноизотопного по ^{28}Si кристалла незначительный, и не превышает 0.6% при комнатной температуре. Это обусловлено как малой величиной изотопического беспорядка в подсистеме углерода, так и малыми векторами поляризации „легкого“ углерода (по сравнению с кремнием) в низкочастотной области фононного спектра.

Благодарности

Авторы благодарят Накиба Хайдер Протика (Nakib Haider Protik) за предоставленные численные данные по межатомным силовым постоянным третьего порядка для гексагональных кристаллов SiC.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Тематического плана НИОКР НИЦ „Курчатовский институт“ с использованием оборудования ресурсных центров.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.T. Morelli, G.A. Slack. In: High Thermal Conductivity Materials / Ed. S.L. Shinde, J.S. Goela. Springer, N.Y. (2006). P. 37–68.
- [2] S.E. Sadow, A.K. Agarwal. Advances in Silicon Carbide Processing and Applications. Artech House, Inc., Boston, London (2004). 212 p.
- [3] J.S. Goela, N.E. Brese, L.E. Burns, M.A. Pickering. In: High Thermal Conductivity Materials / Ed. S.L. Shinde, J.S. Goela. Springer, N.Y. (2006). P. 167–198.
- [4] A.P. Zhernov, A.V. Inyushkin. Phys. Usp. **45**, 527 (2002).
- [5] T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleischer, L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, R.W. Pryor. Phys. Rev. B **42**, 1104 (1990).
- [6] L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. Phys. Rev. Lett. **70**, 3764 (1993).
- [7] А.А. Каминский, В.Г. Ральченко, Х. Ёнеда, А.П. Большаков, А.В. Инюшкин. Письма в ЖЭТФ **104**, 356 (2016).
- [8] А.В. Гусев, А.М. Гибин, О.Н. Морозкин, В.А. Гавва, А.В. Митин. Неорган. материалы **38**, 1305 (2002).
- [9] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, A.M. Gibin, A.V. Gusev, H.-J. Pohl. Phys. Status Solidi C **1**, 2995 (2004).
- [10] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, I.J.W. Ager, E.E. Haller, H. Riemann, N.V. Abrosimov, H.-J. Pohl, P. Becker. J. Appl. Phys. **123**, 095112 (2018).
- [11] B. Lundqvist, P. Raad, M. Yazdanfar, P. Stenberg, R. Liljedahl, P. Komarov, N. Rorsman, J. Ager, O. Kordina, I. Ivanov, E. Janzen. 19th Int. Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC). (2013). 58–61 p.
- [12] D.T. Morelli, J.P. Heremans, G.A. Slack. Phys. Rev. B **66**, 195304 (2002).
- [13] D.A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, D.A. Stewart. Appl. Phys. Lett. **91**, 231922 (2007).
- [14] L. Lindsay, D.A. Broido, T.L. Reinecke. Phys. Rev. B **87**, 165201 (2013).
- [15] N.H. Protik, A. Katre, L. Lindsay, J. Carrete, N. Mingo, D. Broido. Mater. Today Phys. **1**, 31 (2017).
- [16] N.K. Ravichandran, D. Broido. Phys. Rev. B **98**, 085205 (2018).
- [17] N.K. Ravichandran, D. Broido. Nat. Commun. **10**, 827 (2019).
- [18] M. Fava, N.H. Protik, C. Li, N.K. Ravichandran, J. Carrete, A. van Roekeghem, G.K.H. Madsen, N. Mingo, D. Broido. npj Comput. Mater. **7**, 54 (2021).
- [19] W. Li, J. Carrete, N.A. Katcho, N. Mingo. Comput. Phys. Commun. **185**, 1747 (2014).
- [20] Y. Xie, J. Vandermause, S. Ramakers, N.H. Protik, A. Johansson, B. Kozinsky. npj Comput. Mater. **9**, 36. (2022).
- [21] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A.O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. J. Phys. Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
- [22] S. Tamura. Phys. Rev. B **30**, 849 (1984).
- [23] A.P. Zhernov, A.V. Inyushkin. Phys. Usp. **44**, 785 (2001).

Редактор Т.Н. Василевская