

III-V族硼基化合物半导体反常热导率机理

施亨宪 杨凯科 骆军委

Origin of abnormal thermal conductivity in group III–V boron compound semiconductors

Shi Heng-Xian Yang Kai-Ke Luo Jun-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 147302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210797

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210797>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

基于分子动力学的石墨炔纳米带空位缺陷的导热特性

Based on the molecular dynamics characteristic research of heat conduction of graphyne nanoribbons with vacancy defects

物理学报. 2017, 66(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.136801>

表面低配位原子对声子的散射机制

Mechanism of phonon scattering by under-coordinated atoms on surface

物理学报. 2019, 68(8): 086501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190194>

包含倾斜晶界的双晶ZnO的热输运行为

Heat transport behavior of bicrystal ZnO containing tilt grain boundary

物理学报. 2020, 69(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190627>

单层haeckelites结构Ⅲ族金属硫族化合物MX ($M = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$)

Group III monochalcogenide of single-layered haeckelites structure MX ($M = \text{Al, Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$)

物理学报. 2020, 69(14): 146802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191955>

III-V 族硼基化合物半导体反常热导率机理*

施亨宪¹⁾²⁾ 杨凯科^{3)†} 骆军委^{2)‡}

1) (中国科学技术大学微电子学院, 合肥 230022)

2) (中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

3) (湖南师范大学物理系, 低维量子结构与调控教育部重点实验室, 量子效应及其应用协同创新中心, 长沙 410081)

(2021 年 4 月 25 日收到; 2021 年 5 月 9 日收到修改稿)

采用基于玻尔兹曼输运方程的第一性原理计算方法深入研究了硼基 III-V 化合物的热导率性质, 与 IV 族和 III-V 族半导体进行对比, 发现砷化硼的高热导率主要来源于硼基 III-V 化合物中声学支和光学支之间存在一个很大的频率带隙, 导致两个声学声子的能量要小于一个光学声子的能量, 无法满足三声子散射的能量守恒要求, 严重遏制了三声子散射几率. 金刚石的高热导率主要来自其拥有极大的声学声子群速度. 磷化硼虽然也拥有较大的声学声子群速度, 但是其频率带隙比较小, 无法有效遏制三声子散射, 所以磷化硼的热导率小于砷化硼; 尽管碲化硼的频率带隙与砷化硼相当, 但是由于其拥有较小的声学声子群速度和较大的耦合矩阵元, 导致碲化硼的热导率低于砷化硼. 该研究为设计高热导率半导体材料提供了新的认识.

关键词: III-V 族半导体, 砷化硼, 热导率, 非谐声子相互作用**PACS:** 73.61.Ey, 63.20.-e, 63.20.kg, 44.10.+i**DOI:** 10.7498/aps.70.20210797

1 引言

过去半个多世纪在摩尔定律驱动下晶体管的尺寸不断缩小, 每单位面积集成晶体管数量越来越多, 功率越来越大, 对电子器件的散热能力提出了更高的要求. 低热耗散材料严重制约电子和光子设备的性能和功效, 有效地热传递和热管理已成为下一代微处理器、集成电路、发光二极管、大功率射频等设备稳定工作的重要保障^[1-3], 因此, 迫切需要寻找高热导率半导体材料以提高电子器件的使用寿命. 到目前为止, 对材料热导率性质的研究很多集中在碳基晶体上, 如金刚石、石墨烯和碳纳米管等. 尽管这些碳材料具有出色的热传导性能, 但仍存在一些阻碍其广泛应用的缺点. 众所周知, 金

刚石是目前已知的热导率最高的三维体材料^[4], 但是面临成本高、合成速度慢、样品质量低, 特别是难以兼容硅基半导体工艺等方面的挑战. 对于石墨烯和碳纳米管, 当组装成实际元器件时, 由于表面与外界相互作用和无序散射, 导致热导率迅速下降以及本身固有的各向异性给应用也带来了困难. 为了设计满足器件需求的高热导率材料, 深入理解调控半导体热传导的物理机制极其重要.

半导体中热传导主要是由代表晶格中原子集体振动的声子来实现^[5]. 在过去几十年里对声子热传导物理性质的研究都是基于 Slack^[3] 提出的 4 个影响因素, 即原子质量、键结合强度、晶体结构复杂性、声子非简谐性: 要使材料的热导率尽可能高, 首先应该挑选小质量元素组成的化合物, 因为小质量原子容易受热振动; 其次应该增强邻近原子间的

* 国家自然科学基金委重大仪器研制项目 (批准号: 61927901)、国家杰出青年科学基金 (批准号: 11925407) 和国家自然科学基金 (批准号: 11804333) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kkyang@hnnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jwluo@semi.ac.cn

键结合, 让中心原子的振动带动邻近原子一起振动, 实现热能快速传递; 再次应该保持化合物的晶体结构尽可能简单, 如果结构复杂, 那么中心原子振动产生的热能扩散到四周, 不利于热能的定向传输; 此外应保持声子之间碰撞几率尽可能低, 在没有遭遇碰撞情况下, 声子可以在晶格中自由地传播, 但是若在运动过程中受到其他声子的散射 [2,6–11], 导致动量和能量损失, 热能传递效率将降低. Slack 模型能够解释包括硅 (Si)、锗、砷化镓 (GaAs) 等很多传统半导体材料的热导率性质. 最近实验上发现砷化硼 (BAs) 具有远超理论预测的极高热导率 [12–15], 显著高于磷化硼 (BP) 和锑化硼 (BSb), 与金刚石相当, 依据 Slack 理论无法合理解释为什么 BAs 会拥有如此高的热导率. BAs 晶格常数与 Si 接近, 二者具有很高的兼容性, 具有很大的潜在应用价值. Lindsay 等 [16] 基于声、光学模式之间的非简谐散射作了定性分析. 但是, 与其他二元化合物不同, BAs 具有很强的共价键结合特性, 预计对其热导率产生很重要的影响, 内部轨道杂化以及原子间相互作用与热导率之间的关联期待进一步澄清.

本文采用基于玻尔兹曼输运理论的第一性原理热导率计算方法, 对比研究了 7 种不同半导体材料的热传导性质, 以揭示硼基 III-V 化合物具有反常热导率的原因 (BAs 的热导率同时高于比它轻的 BP 和比它重的 BSb, 甚至 BSb 的热导率也高于比它轻很多的 BP). 与 IV 族和 III-V 族半导体进行对比后, 发现 BAs 的高热导率主要来源于硼基 III-V 化合物中的声学支和光学支之间存在一个很大的频率带隙, 导致两个声学声子的能量要小于一个光学声子的能量, 无法满足三声子散射的能量守恒要求, 严重遏制了三声子散射几率, 增强了声子寿命. 金刚石的频率带隙虽然非常小, 但是其质量小、硬度大, 拥有所有晶体材料中最高声学声子的群速度, 这导致其拥有最高热导率. BP 的声学声子群速度虽然也比较大, 但是其频率带隙比较小, 无法有效遏制三声子散射, 所以 BP 的热导率小于 BAs. 尽管 BSb 的频率带隙与 BAs 相当, 但是由于其拥有较小的声学声子群速度和较大的耦合矩阵元, 导致 BSb 的热导率低于 BAs. 与具有一定离子性结合的半导体磷化镓 (GaP) 和 GaAs [17] 相比, 硼基 III-V 化合物的声子频率大, 群速度高, 因而热导率高. 该研究对设计高热导率半导体材料

提供了重要的参考.

2 计算方法

2.1 玻尔兹曼输运理论

为研究半导体的声子热输运性质, 采用玻尔兹曼输运方程并结合第一性原理密度泛函理论计算. 根据玻尔兹曼理论, 半导体材料的热导率 κ 可表示为 [18]

$$\kappa = \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda} \otimes v_{\lambda} \tau_{\lambda}, \quad (1)$$

其中, N 为布里渊区波矢 \mathbf{q} 网格的数目, V_0 是单胞体积, λ 对应声子振动模, v_{λ} 为声子群速度, τ_{λ} 为声子弛豫时间, C_{λ} 为固体晶格热容, 其表达式为

$$C_{\lambda} = k_B \left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_{\lambda}/k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_{\lambda}/k_B T) - 1]^2}, \quad (2)$$

其中, ω_{λ} 为声子振动频率, k_B 为玻尔兹曼常数, T 是温度. 声子群速度定义为

$$v_{\lambda} = \frac{\partial \omega_{\lambda}}{\partial \mathbf{q}_{\alpha}}, \quad \alpha = x, y, z, \quad (3)$$

而声子弛豫时间满足 [19]

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\lambda}} = \frac{36\pi}{\hbar^2} \sum_{\lambda' \lambda''} |\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}|^2 \{ & (n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1) \delta(\omega \\ & - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) + (n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) [\delta(\omega + \omega_{\lambda'} \\ & - \omega_{\lambda''}) - \delta(\omega - \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''})] \}, \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}$ 是三声子 ($\lambda, \lambda', \lambda''$) 相互作用的耦合系数, $n_{\lambda}, n_{\lambda'}, n_{\lambda''}$ 为相应声子的玻色-爱因斯坦分布函数 (也就是占据数). 由上可知, 固体晶格热容主要依赖声子振动频率和晶格温度. 群速度可通过声子色散关系求得, 其大小主要取决于声学声子. 而声子弛豫时间与声子耦合系数 $\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}$ 模的平方成正比, 另一方面取决于需要满足能量和动量守恒 [20] 的多声子散射过程. 对于起决定性的两个声学声子与一个光学声子间的三声子散射, 两个声学声子的能量要等于光学声子的能量, 三声子散射才有可能发生, 从而降低材料的热导率.

此外, 为研究的简便, 定义一个累积物理量

$$X(\omega) = \int_0^{\omega} \frac{1}{N} \sum_{\lambda} X_{\lambda} d(\omega_{\lambda} - \omega') d\omega', \quad (5)$$

式中 $X(\omega)$ 包含物理量 X_{λ} 对所有声子振动模式 λ 的求和. 对于三声子耦合矩阵元 $\Phi_{-\lambda \lambda' \lambda''}$ 则有:

$$P_{\text{qi}} = \frac{1}{(3n_a)^2} \sum_{\lambda'\lambda''} |\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}|^2, \quad (6)$$

来描述不同声子间的平均相互作用, 其中 n_a 为原胞中原子的数目.

2.2 计算参数设置

为了获得晶体热传导性质, 使用第一性原理 [21–23] VASP(vienna *ab-initio* simulation package) 软件首先对所研究系统的原子坐标和晶格常数进行优化. 用平面波作为基矢 [24], 平面波截止能量取为 450 eV, 自洽势和总能计算采用赝势近似, 能量收敛值取为 1.0×10^{-8} eV, 力收敛值取为 1.0×10^{-7} eV/Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$), 从而得到平衡状态下的电子结构性质. 然后通过超胞方法并结合有限原子位移 (位移量为 0.03 Å) 计算体系的二阶力常数和三阶非谐相互作用力常数 [25,26], 二阶力常数计算时超胞大小取 $6 \times 6 \times 6$, 三阶力常数计算时超胞大小取 $3 \times 3 \times 3$. 对于倒空间波矢 \mathbf{q} , 采用 $3 \times 3 \times 3$ 的网格进行采样; 之后再用 Phono3py 软件对角化晶格动力学矩阵得到声子色散关系, 以及晶格热容和群速度, 利用单模弛豫时间近似计算声子寿命 [8,18,27]; 最后求解线性化的声子玻尔兹曼方程 [26,27], 从而得到材料热导率 [11].

3 结果与讨论

3.1 热导率第一性原理计算

依据上述理论计算方法, 图 1(a) 中包括了所计算的 7 种不同闪锌矿结构半导体材料的晶格热导率. 为了检验理论预测的准确性, 给出了部分材料实验测量的热导率数据, 如图中离散点所示. 可以看到对于金刚石 (diamond)、BP、BAs, 第一性原理计算结果与实验测得的热导率数值基本一致. 随着温度升高, 所有半导体材料热导率均表现为下降趋势, 其中金刚石具有最高的热导率, 室温下约为 $2300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, Si, GaP, GaAs 热导率较低. 特别需要指出的是, BAs 具有与金刚石相比拟的极高热导率 [12], 其热导率要高于平均原子质量更小的 BP 和更大的 BSb, 这显然违反了周期表单调变化的性质.

根据 (1) 式, 晶格热导率主要由固体热容、声子群速度和弛豫时间所决定. 由于以上所研究材料

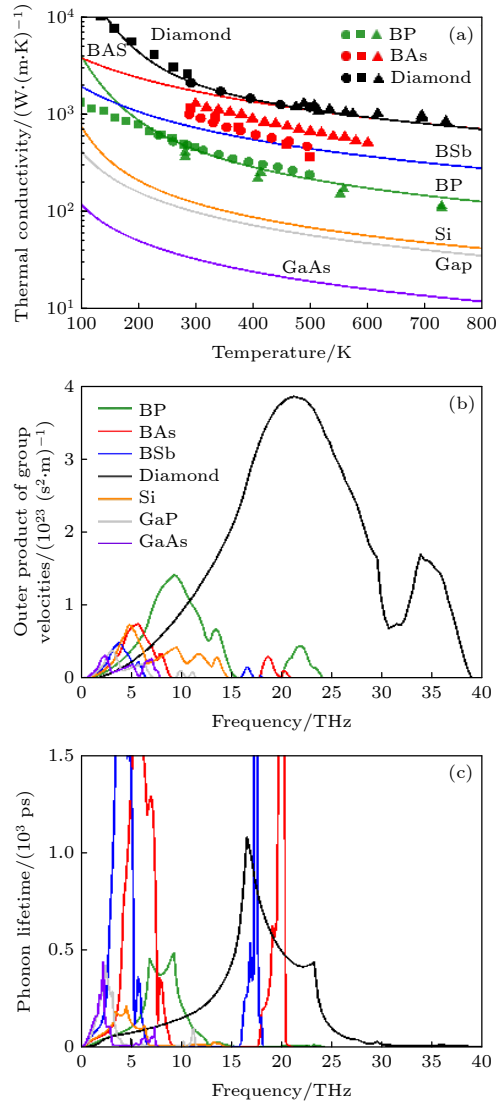


图 1 (a) 半导体材料热导率的第一性原理计算 (实线), 不同颜色对应不同材料热导率值. 另外离散点来源于已有文献中实验测量的热导率数据, 其中墨绿色的圆圈 [29]、正方形 [30] 和三角形 [31] 对应 BP; 红色的圆圈 [14]、正方形 [15] 和三角形 [13] 对应 BAs; 黑色的圆圈 [15]、正方形 [32] 和三角形 [33] 对应金刚石材料. (b) 各种不同半导体材料在单位体积下声子群速度的外积 ($v_\lambda \otimes v_\lambda / V_0$) 随晶格振动频率的变化. (c) 温度为 100 K 时各种半导体材料声子弛豫时间随晶格振动频率的变化

Fig. 1. (a) First-principles calculation of thermal conductivity of semiconductor materials (solid line), different colors correspond to different materials. In addition, the discrete points are derived from the thermal conductivity data measured experimentally in existing literature. The olive circles [29], squares [30] and triangles [31] correspond to BP. Red circles [14], squares [15] and triangles [13] correspond to BAs. Black circles [15], squares [32] and triangles [33] correspond to diamond. (b) Outer product of phonon group velocities per unit volume of various semiconductor materials as a function of frequency ($v_\lambda \otimes v_\lambda / V_0$). (c) Phonon relaxation time of various semiconductor materials at 100 K as a function of frequency.

的热容差别较小, 因此半导体材料热导率的差异主要来源于声子群速度和弛豫时间. 一般来说, 声子群速度大小与元素质量有关, 金刚石是由原子质量较小, 并且有很强化学键结合能力的碳元素组成, 其晶格的声子群速度要远大于其他材料, 所以, 晶格振动容易引起热能传递, 导致金刚石拥有很高的热导率. 对于 Si 和锗等其他 IV 族半导体以及从 GaP 到 GaAs 等 III-V 族半导体, 随着原子序数递增, 元素原子质量递增且弹性力常数递减, 导致晶格的声学支频率大幅减弱以及群速度减小, 因而材料的热导率递减. 图 1(b) 中给出了单位体积下 7 种不同半导体材料声子群速度的外积, 可以看到金刚石具有最大的声子群速度. 另外, 金刚石和其他 IV 族半导体一样都是由同一种元素组成, 结构相对简单, 晶格间声子的散射较少. 图 1(c) 展示了温度为 100 K 时不同半导体材料在低能区声子弛豫时间随振动频率的变化. 温度较低时, 只有低频声子对热导率有显著的贡献, 高频声子由于没有热激发 (声子数占据小) 而对热传导贡献较少, 可以看到在低频区金刚石具有较长的弛豫时间, 这是因为其声子散射弱.

按照上述分析, 对于硼基 III-V 化合物, BP, BAs, BSb 的热导率也应依次递减. 但是第一性原理计算结果显示, BAs 的热导率最高, BP 最低, 而 BSb 居中, 这种异常的热导率趋势用 Slack 的常规理论判据无法给出合理的解释. 另外, BAs 的平均原子质量远大于金刚石和 BP, 根据 Slack 理论其热导率应该非常小, 但是, BAs 的热导率比 BP 高, 甚至接近具有最佳热导率的金刚石; 其次, BSb 的平均原子质量比 BAs 和 BP 大, 但是三者中 BSb 的热导率不是最小的, 而是居于 BAs 和 BP 之间; 再次, Si, GaP 与 BAs 平均原子质量相差不大, 但是 BAs 的热导率远大于前两者. 为了解释上述现象, 从非谐声子相互作用 [28]、耦合矩阵元以及极性效应对声子弛豫时间和群速度的影响来揭示硼基 III-V 化合物拥有异常热导率的物理机理.

3.2 声子散射

为了解释 BAs 为什么拥有反常高的热导率, 远大于 IV 族 Si 和其他 III-V 族材料, 并与金刚石相当, 首先从声子色散关系分析其热导率差异的物理原因. 根据固体物理中晶格动力学理论, 在一维双原子链中, 光学支和声学支的最大振动频率差在第

一布里渊区边界处正比于 [34] $(2C)^{\frac{1}{2}} \left(\sqrt{\frac{1}{m}} - \sqrt{\frac{1}{M}} \right)$, 即频率间隙 (Δ) 由弹性力常数 C 以及组成化合物元素的原子质量 m 和 M 决定. 表 1 列出了 3 种硼基 III-V 化合物及 Si 的横向光学和横向声学模式的最高振动频率 (ω_{TO} , ω_{TA})、频率间隙、力常数以及原子质量的数值. 可以看到 BAs 和 BSb 的频率间隙较大, BP 次之, 而 Si 的频率间隙较小. 图 2(a) 中给出了金刚石的声子色散谱. 可以看到金刚石的声学振动模式的频率很高, 即金刚石拥有极大的声学声子群速度, 导致金刚石热导率极高. 图 2(b) 中给出了 BAs 和 Si 材料的声子色散谱. 可以看到 Si 材料中声学支振动模式与光学支振动模式之间的能量差较小; 而对于硼基 III-V 化合物, 以 BAs 为例, 由于硼原子的质量很小, 砷原子质量较大, 所以 BAs 中的声学模式与光学模式之间的频率间隙在整个波矢空间很大 [35,36], 这使得两个声学声子的能量要小于一个光学声子的能量, 所以在三声子散射过程中无法满足能量守恒, 严重遏制了三声子散射几率, 延长了声子寿命, 导致 BAs 具有非常高的热导率. 另外在 4—10 THz 的频率范围内, BAs 中的三支声学模式能量接近 [35,36], 频率很低, 三声子散射矩阵元 $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}$ 较小. 根据 (4) 式, 三支声学声子的散射过程较弱, 与 Si 相比, BAs 的声子弛豫时间很大. 图 2(c) 中给出了 BP 和 BSb 的晶格振动谱.

表 1 BP, BAs, BSb 以及 Si 的横向光学模式最大振动频率 (ω_{TO})、横向声学模式最大振动频率 (ω_{TA})、频率间隙 ($\Delta = \omega_{\text{TO}} - \omega_{\text{TA}}$)、组成化合物的元素的原子质量 (m , M)、 C

Table 1. Maximum vibration frequency of transverse optical mode, maximum vibration frequency of transverse acoustic mode, frequency gap, atomic mass of elements of compound and elastic force constant of boron phosphide, boron arsenide, boron antimonide and silicon.

物理量	BAs	BP	BSb	Si
$\omega_{\text{TO}}/\text{THz}$	19.19	22.60	16.90	14.84
$\omega_{\text{TA}}/\text{THz}$	8.93	15.15	6.48	11.09
Δ/THz	10.26	7.45	10.42	3.75
m/amu	10.8	10.8	10.8	28.09
M/amu	74.95	30.97	121.8	28.09
$\left(\sqrt{\frac{1}{m}} - \sqrt{\frac{1}{M}}\right)/\text{amu}^{-0.5}$	0.188	0.124	0.213	0
力常数 $C/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2})$	15.2911	19.0982	12.3004	12.3523
$\sqrt{C}/(\text{eV}^{0.5} \cdot \text{\AA}^{-1})$	3.910	4.370	3.507	3.514

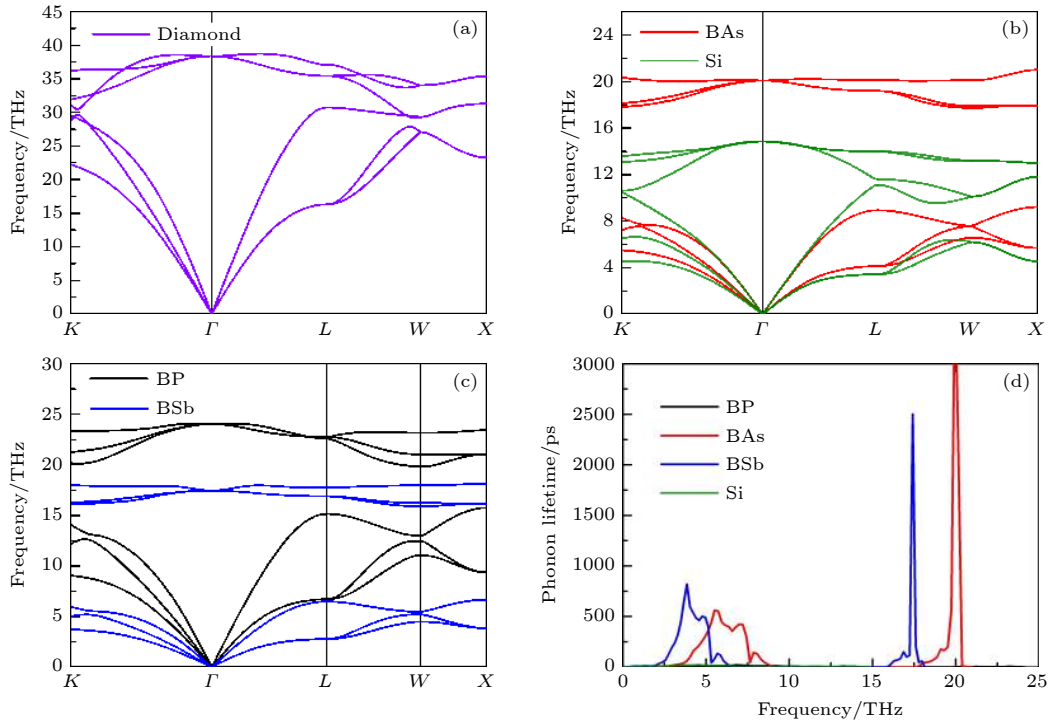


图 2 (a) 金刚石 (紫色) 的晶格振动谱; (b) BAs (红色) 和 Si (墨绿色) 的晶格振动谱; (c) BP (黑色) 和 BSb (蓝色) 的晶格振动谱; (d) BP, BAs, BSb 和 Si 的声子寿命或弛豫时间

Fig. 2. (a) Lattice vibration spectrum of diamond (violet); (b) lattice vibration spectrum of boron arsenide (red) and silicon (olive); (c) lattice vibration spectra of boron phosphide (black) and boron antimonide (blue); (d) phonon lifetime of boron phosphide, boron arsenide, boron antimony and silicon.

可以看到 BP 的声学模式振动频率较高, 拥有较大的声学声子群速度, 但是, 由于频率带隙较小, 无法有效遏制三声子散射, 使得声子弛豫时间较短, 所以 BP 的热导率低于 BAs. 对于 BSb, 尽管拥有较低的声学声子频率, 但是 BSb 中声学支与光学支之间存在一个较大的频率带隙, 使得两个声学声子与一个光学声子的散射几率减少, 因而增强了热导率. 图 2(d) 给出了 3 种硼基 III-V 化合物和 Si 的弛豫时间随振动频率的变化, 可以发现 BAs 和 BSb 的弛豫时间确实远长于 BP 和 Si, 导致 BAs 和 BSb 的热导率要大于 BP 和 Si.

3.3 跃迁矩阵元与声子寿命

从表 1 可以发现 BAs 和 BSb 的频率间隙极其接近, 且二者的声学模式均有聚集现象, 但是 BAs 的热导率却显著高于 BSb. 热导率主要由群速度和声子寿命决定. 根据图 2(b),(c), BAs 的声学支频率略大于 BSb, 使得 BAs 的群速度约为 BSb 的 1.5 倍. 对于声子寿命, 除了受频率间隙影响外, 根据 (4) 式, 还与耦合矩阵元 $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}$ 有关. 图 3 给出了 BP, BAs 和 BSb 的耦合矩阵元随晶格振动频率

的变化. 可以看到在低频区 BSb 的耦合矩阵元大于 BAs 及 BP, 结合玻色分布, 可知 BSb 的三声子散射比 BAs 强, 导致 BAs 的声子寿命约为 BSb 的 1.5 倍, 因而耦合矩阵元和群速度的共同作用使得 BAs 热导率高于 BSb.

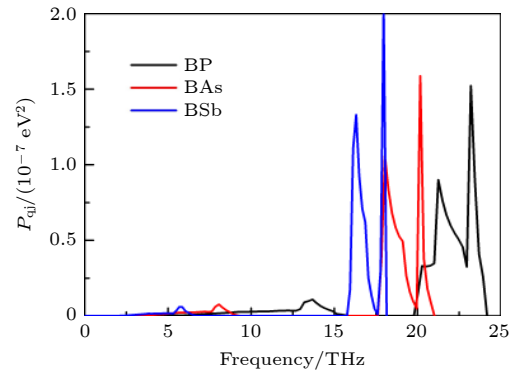


图 3 BP, BAs 和 BSb 的耦合矩阵元随晶格振动频率的变化

Fig. 3. Coupling matrix element of BP, BAs and BSb as a function of frequency.

3.4 极性效应与声子群速度

接下来研究硼基 III-V 化合物 (BP, BAs, BSb)

与镓化物 (GaP, GaAs) 热导率差异的物理原因. 对于多数半导体材料, 其能带的价带顶来自原子 p 轨道的成键态. 表 2 给出了周期表中各族元素原子对应的外层 p 轨道能级. 可以发现, 硼 (B) 的 2p 轨道与磷的 3p、砷的 4p 和锑的 5p 轨道能量差非常小, 而阳离子镓的 4p 轨道要远高于阴离子磷、砷、锑的相应 p 轨道, 这意味着 BP, BAAs, BSb 的共价性要强于 GaP 和 GaAs, 即 GaP 和 GaAs 为极性材料, 而硼基 III-V 化合物更趋向为共价性结合. 这种成键态的差异与原子的振动密切相关. 根据 (7) 式, 横向光学模式 (TO) 的频率与共价性 $\alpha_c^{3/2}$ 成正比 [37]:

$$\omega_{\text{TO}} = \sqrt{\frac{127h^2\alpha_c^3}{2M_r d^4}}, \quad (7)$$

其中, h 为普朗克常数, d 为键长, M_r 为原子质量. 图 4(a) 给出了第一性原理计算得到的 BAAs 和 GaAs 的晶格振动谱. 可以看到, 无论是声学支还是光学支, BAAs 的振动频率都要大于 GaAs. 另外硼元素的原子质量和原子半径都较小, 所以 BP, BAAs, BSb 的键长和质量都比较小, 导致它们的光学支频率很高, 远超 GaP 和 GaAs 等极性半导体材料. 光学支频率高代表其热占据几率低, 参与声子散射的几率就小, 所以声子弛豫时间比较长.

表 2 各族元素原子 p 轨道能量 (单位为 Ry), 其中列出了具体的元素名称

Table 2. Atomic p orbital energies of each group of elements (in Ry), and the specific names of the elements are listed.

原子轨道能量	IIA或IIB族	IIIA族	IVA族	VA族	VIA族
2p	Be -0.1608	B -0.2795	C -0.4044	N -0.5382	O -0.6819
3p	Mg -0.1068	Al -0.2103	Si -0.3125	P -0.4174	S -0.5288
4p	Zn -0.0964	Ga -0.2073	Ge -0.3040	As -0.3985	Se -0.4956
5p	Cd -0.1034	In -0.2044	Sn -0.2907	Sb -0.3734	Te -0.4557
6p	Hg -0.0928	Tl -0.1957	Pb -0.2788	Bi -0.3569	Po -0.4335

声学支频率也和共价性成正比, 这导致 BP, BAAs, BSb 的声学支频率相对极性半导体材料也偏高. 根据群速度的定义, 声学支频率高意味着群速

度大, 热传输快. 图 4(b) 展示了 5 种半导体材料声子群速度的外积. 可以看到, 在频率低于 15 THz 时, 硼基 III-V 化合物群速度较大. 因此, 结合声子弛豫时间, 最终导致 BP, BAAs, BSb 的热导率比极性半导体材料 GaP 和 GaAs 的热导率高.

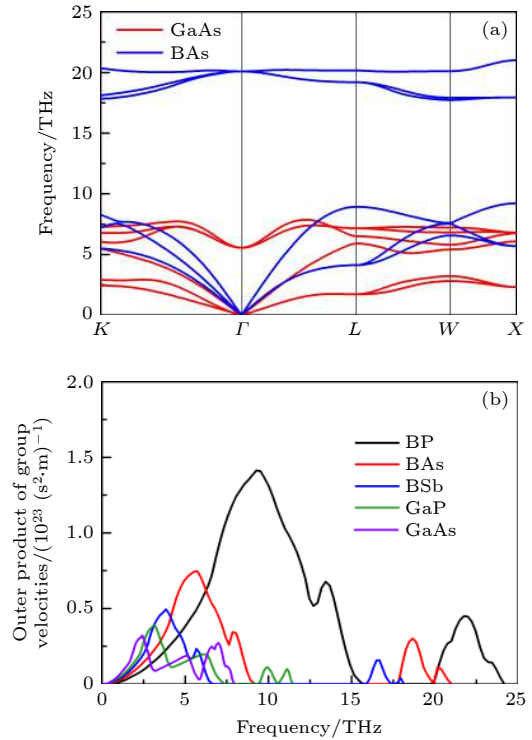


图 4 (a) BAAs 和 GaAs 的晶格振动谱; (b) BP, BAAs, BSb, GaP, GaAs 的单位体积下群速度外积

Fig. 4. (a) Lattice vibration spectra of boron arsenide and gallium arsenide; (b) outer product of group velocities per unit volume of boron phosphide, boron arsenide, boron antimony, gallium phosphide and gallium arsenide.

综合以上分析发现, 对于不同的半导体材料, 热导率的高低实际上还反映了声子群速度和弛豫时间的竞争. 与 BAAs 相比, BP 的声学支频率较大, 群速度较高, 光学支和声学支频率间隙较小, 因而光学支和声学支之间发生三声子散射的概率增大, 声子寿命缩短, 最后导致 BP 热导率比 BAAs 低. 因此, 为了设计高热导率材料, 需要综合考虑调控声子群速度和声子寿命的因素.

4 结 论

基于玻尔兹曼输运方程的第一性原理密度泛函理论计算, 研究了 III-V 族和 IV 族 7 种不同的半导体材料的晶格热传导性质, 发现硼基 III-V 化

合物显示出与众不同的反常热导率. BAs 拥有与金刚石相比拟的极高热导率, 其热导率显著高于平均原子质量比它小的 BP 以及比它大的 BSb. 与 IV 族和 III-V 族半导体进行对比, BAs 的高热导率主要来源于硼基 III-V 化合物中声学支和光学支之间存在一个很大的频率带隙, 导致两个声学声子的能量要小于一个光学声子的能量, 使得三声子散射的能量守恒要求无法满足, 严重遏制了三声子散射几率, 延长了声子寿命. 金刚石由于硬度大、质量小, 其高热导率主要来自拥有极大的声学声子群速度. BP 虽然也拥有比较大的声学声子群速度, 但是其频率带隙比较小, 无法有效遏制三声子散射, 所以 BP 的热导率低于 BAs; 尽管 BSb 的频率带隙与 BAs 相当, 但是由于其拥有较小的声学声子群速度和较大的耦合矩阵元, 导致 BSb 的热导率低于 BAs. 该研究对设计高效地散热和隔热材料具有一定的指导意义.

参考文献

- [1] Wang T, Chen H Y, Qiu P F, Shi X, Chen L D 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 090201 (in Chinese) [王拓, 陈弘毅, 仇鹏飞, 史迅, 陈立东 2019 物理学报 **68** 090201]
- [2] Zhang X B, Liu N Z, Yao R H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 157303 (in Chinese) [张雪冰, 刘乃漳, 姚若河 2020 物理学报 **69** 157303]
- [3] Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 321
- [4] Wei L, Kuo P K, Thomas R L, Anthony T R, Banholzer W F 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3764
- [5] Lindsay L, Broido D A 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 165209
- [6] Holland M G 1964 *Phys. Rev.* **134** A471
- [7] Feng T, Lindsay L, Ruan X 2017 *Phys. Rev. B* **96** 161201
- [8] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125407
- [9] Yang X, Feng T, Li J, Ruan X 2019 *Phys. Rev. B* **100** 245203
- [10] Shiga T, Shiomi J, Ma J, Delaire O, Radzynski T, Lusakowski A, Esfarjani K, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155203
- [11] Chaput L, Togo A, Tanaka I, Hug G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 094302
- [12] Dames C 2018 *Science* **361** 549
- [13] Kang J S, Li M, Wu H, Nguyen H, Hu Y 2018 *Science* **361** 575
- [14] Li S, Zheng Q, Lv Y, Liu X, Wang X, Huang P Y, Cahill D G, Lv B 2018 *Science* **361** 579
- [15] Tian F, Song B, Chen X, Ravichandran N K, Lv Y, Chen K, Sullivan S, Kim J, Zhou Y, Liu T H, Goni M, Ding Z, Sun J, Gamage G A G U, Sun H, Ziyace H, Huyan S, Deng L, Zhou J, Schmidt A J, Chen S, Chu C W, Huang P Y, Broido D, Shi L, Chen G, Ren Z 2018 *Science* **361** 582
- [16] Lindsay L, Broido D A, Reinecke T L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 025901
- [17] Cao R, Deng H X, Luo J W, Wei S H 2019 *J. Semicond.* **40** 042102
- [18] Togo A, Chaput L, Tanaka I 2015 *Phys. Rev. B* **91** 094306
- [19] Maradudin A A, Fein A E 1962 *Phys. Rev.* **128** 2589
- [20] Lax M, Hu P, Narayanamurti V 1981 *Phys. Rev. B* **23** 3095
- [21] Ward A, Broido D A, Stewart D A, Deinzer G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125203
- [22] Broido D A, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922
- [23] Tian Z, Garg J, Esfarjani K, Shiga T, Shiomi J, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184303
- [24] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Abeles B 1963 *Phys. Rev.* **131** 1906
- [26] Mizokami K, Togo A, Tanaka I 2018 *Phys. Rev. B* **97** 224306
- [27] Chaput L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 265506
- [28] Wang L 2019 *J. Semicond.* **40** 091101
- [29] Zheng Q, Li S, Li C, Lv Y, Liu X, Huang P Y, Broido D A, Lv B, Cahill D G 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1805116
- [30] Kang J S, Wu H, Hu Y 2017 *Nano Lett.* **17** 7507
- [31] Kumashiro Y, Mitsuhashi T, Okaya S, Muta F, Koshiro T, Takahashi Y, Mirabayashi M 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 2147
- [32] Berman R, Hudson P R W, Martinez M 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** 430
- [33] Olson J R, Pohl R O, Vandersande J W, Zoltan A, Anthony T R, Banholzer W F 1993 *Phys. Rev. B* **47** 14850
- [34] Kittel C (translated by Xiang J Z, Wu X H) 2005 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: Chemical Industry Press) pp71–74 (in Chinese) [基泰尔C著 (项金钟, 吴兴惠译) 2005 固体物理导论 (北京: 化学工业出版社) 第71—74页]
- [35] Pavone P, Karch K, Schutt O, Strauch D, Windl W, Giannozzi P, Baroni S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3156
- [36] Fukumoto A 1990 *Phys. Rev. B* **42** 7462
- [37] Harrison W A 2004 *Elementary Electronic Structure* (Revised Edition) (Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd) pp126–128

Origin of abnormal thermal conductivity in group III-V boron compound semiconductors^{*}

Shi Heng-Xian¹⁾²⁾ Yang Kai-Ke^{3)†} Luo Jun-Wei^{2)‡}

1) (*School of Microelectronics, University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China*)

2) (*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

3) (*Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education, Synergetic Innovation Center for Quantum Effects and Applications, Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha 410081, China*)

(Received 25 April 2021; revised manuscript received 9 May 2021)

Abstract

Over the past half-century, according to Moore's law, the sizes of transistors continue shrinking, and the integrated circuits have approached to their physical limits, which puts forward higher requirements for the thermal dissipation capacity of material. Revealing the physical mechanisms of heat conduction in semiconductors is important for thermal managements of devices. Experimentally, it was found that boron arsenide has a very high thermal conductivity compared with diamond, and boron arsenide has lattice constant close to silicon's lattice constant, which can be heterogeneously integrated into silicon to solve the thermal management problem. However, group III-V boron compounds show abnormal thermal conductivities: the thermal conductivity of boron arsenide is significantly higher than that of boron phosphide and boron antimonide. Here, we use the first-principles calculation and the Boltzmann transport equation to study the thermal conductivity properties of the group III-V boron compounds. Comparison between the IV and III-V semiconductors shows that the high thermal conductivity of boron arsenide is due mainly to the existence of a large frequency gap between the acoustic and the optical branches. The energy sum of two acoustic phonons is less than energy of one optical phonon, which cannot meet the energy conservation requirements of three-phonon scattering, and then seriously restrict the probability of scattering of three phonons. The high thermal conductivity of diamond is due mainly to its great acoustic phonon group velocity. Although the boron phosphide also has a relatively large acoustic phonon group velocity, the frequency gap is relatively small, which cannot effectively suppress the three-phonon scattering, so the thermal conductivity of boron phosphide is less than that of boron arsenide. Although the frequency gap of boron antimonide is similar to that of boron arsenide, the thermal conductivity of boron antimonide is lower than that of boron arsenide due to its smaller acoustic phonon group velocity and larger coupling matrix element. The research provides a new insight into the design of semiconductor materials with high thermal conductivities.

Keywords: group III-V semiconductors, boron arsenide, thermal conductivity, anharmonicity

PACS: 73.61.Ey, 63.20.-e, 63.20.kg, 44.10.+i

DOI: 10.7498/aps.70.20210797

^{*} Project supported by the Major Instruments Research Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61927901), the National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (Grant No. 11925407), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804333).

[†] Corresponding author. E-mail: kkyang@hunnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jwluo@semi.ac.cn