

## 高热导率半导体立方砷化硼的研究进展

王华敏<sup>1</sup>, 刘新阳<sup>2</sup>, 张洪<sup>2</sup>, 万艳芬<sup>1</sup>, 赵鹤云<sup>1</sup>, 杨鹏<sup>1</sup>

(1. 云南大学材料与能源学院, 云南昆明 650500; 2. 红河砷业有限公司, 云南个旧 661000)

**摘要:** 根据第一性原理计算的预测结果显示, 立方砷化硼(c-BAs)具有仅次于金刚石的超高热导率(1400W/m \* K), 具备出色的热管理特性。c-BAs的发现对于电子器件的散热应用具有重要的影响, 因此成为当前研究的热点。近年来, 通过化学气相传输法(Chemical vapor transmission, CVT)成功合成了高质量的BAs单晶, 为研究其性质提供了实验基础。BAs晶体在实验中展现出优异的热导率和双极性迁移率, 是目前已知性能最佳的半导体材料, 有望成为下一代新型半导体。本文综述了BAs单晶的生长方法、理论计算和物理性质方面的研究进展, 并在此基础上, 讨论了BAs晶体当前面临的技术挑战以及发展前景。

**关键词:** 立方砷化硼 高热导率 晶体 半导体 第一性原理 物理性质

**中图分类号:** TM23; O782; O731

**文献标志码:** A

## The Research Progress on The High Thermal Conductivity Semiconductor Cubic Boron Arsenide

WANG Huamin<sup>1</sup>, LIU Xinyang<sup>2</sup>, ZHANG Hong<sup>2</sup>, WAN Yanfen<sup>1</sup>, ZHAO Heyun<sup>1</sup>, YANG Peng<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, Yunnan, China

2. Honghe Arsenic Industry Co., Ltd, Gejiu 661000, Yunnan, China)

**Abstract:** Based on first-principles calculations, cubic boron arsenide (c-BAs) is predicted to possess an ultrahigh thermal conductivity (1400W/m \* K), second only to diamond, making it an excellent candidate for efficient heat management. The discovery of c-BAs has had a significant impact on thermal dissipation applications in electronic devices, making it a current research hotspot. In recent years, high-quality single crystals of BAs have been successfully synthesized using chemical vapor transport (Chemical vapor transmission, CVT) method, providing an experimental foundation for investigating its properties. BAs crystals have demonstrated outstanding thermal conductivity and bipolar transport characteristics in experiments, making them the best-known semiconductor material in terms of performance and holding potential for the next generation of semiconductors. This article provides an overview of the research progress in growth methods, theoretical calculations, and physical properties of BAs single crystals. Further-

收稿日期: 2023-09-20; 修订日期: 2024-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(No.12264053); 国家自然科学基金(No.52271241).

作者简介: 王华敏(1999—), 男, 硕士, 主要研究方向为过渡金属硫化物光电材料(E-mail: wanghuamin19@163.com).

通信作者: 杨鹏(1979—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为贵金属相关新型二维材料(E-mail: pyang@ynu.edu.cn).

more, we discuss the current technological challenges and prospects for the development of BA crystals.

**Key words:** Cubic boron arsenide, High thermal conductivity, Crystalline, Semiconductor, First-principles, Physical properties

## 0 引言

从半导体时代到信息时代,集成电路工艺技术的发展一直遵循着摩尔定律,但这种发展速度不可能一直保持<sup>[1]</sup>。如今,集成电路的最小线宽度已经达到几个纳米级别,难以进一步缩小。同时,随着电子元器件的集成密度不断提高,单位面积内的产热量急剧增加,由此产生的高额热量严重影响到了高频、高功率器件的性能和稳定性<sup>[2,3]</sup>。在以云计算、大数据、人工智能以及 5G 通信等为代表的新兴技术中,对于散热的考虑尤为重要。为了能有效消除电子元器件运行时产生的大量废热,保证运行时的稳定性和可靠性,热管理技术以及新型散热材料的需求愈发凸显。为此,高热导率材料也成为了解决问题的关键。目前已知的材料中,金刚石和石墨烯两种碳基材料拥有着远超其他材料的散热能力<sup>[4-6]</sup>,它们的热导率都高达  $2000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上,相比之下,常规散热材料  $\text{Cu}$  ( $400\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )、 $\text{Al}$  ( $240\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )、 $\text{Si}$  ( $150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) 等的热导率则明显低了一个数量级。然而,金刚石和石墨烯虽然有着卓越的散热能力,但都存在着不同的问题。天然金刚石成本过高,人工合成金刚石制备周期长、良品率低;此外,金刚石的热膨胀系数与半导体材料相差较大,如何将其集成到半导体环境中用于散热也是待解决的问题。而石墨烯的热导率存在明显的各向异性,在平面内具有优异的散热能力,但在垂直方向上则大打折扣,并且石墨烯层间结合能力十分薄弱,不利于在实际环境中应用。

III-V 族化合物半导体材料立方砷化硼 (c-BA) 相比于其他金属和块体材料,具有超高的热导率,优异的机械性能和半导体性能<sup>[7-10]</sup>,被认为是颇具潜力的新型半导体材料,于 1958 年首次被报道<sup>[11]</sup>。然而由于其晶体合成困难且质量较差,对 BA 的研究一直非常有限。2013 年基于第一性原理的计算表明<sup>[12]</sup>,BA 的室温热导率为  $2240\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,足以与金刚石和石墨烯媲美,这种新材料迅速引起了科研人员的广泛关注。之后,随着研究的深入,

2017 年研究人员对理论计算值进行了修正<sup>[13]</sup>,预测 BA 的热导率应为  $1400\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。尽管相较此前的数值下降了一半,但 BA 仍然是继金刚石与石墨烯之后具有超高热导率的材料。2018 年,多个科研小组在《Science》杂志上发表了关于高质量 BA 的研究成果<sup>[14-17]</sup>。经过检测,这些报道中所制备的样品的热导率约为  $1200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,已经接近理论预测值。除了热导率的研究,在近年的研究中,科学家们广泛探究了 BA 的其他性质。本文综述了 BA 晶体的制备方法、热导机理和物理性质等研究进展。旨在为读者提供关于 BA 研究现状的详尽信息,激发更多新的思考和创造性的想法,以促进进一步的研究进展。

## 1 晶体的制备

立方 BA 晶体是由 III 族元素硼 (B) 和 V 族元素砷 (As) 化合而成的 III-V 族化合物半导体材料。在该晶体中,硼、砷原子通过共价键交叉构成几何四面体,形成面心立方 (FCC) 类闪锌矿晶体结构,如图 1a 所示,其平衡晶格常数为  $4.777\text{\AA}$ ,空间群为  $F43m$ 。相比于其它 III-V 族类化合物,BA 的晶体制备在实验上只报道了少数成功案例<sup>[17-19]</sup>,而其他 III-V 族化合物的生长技术已经被充分发展和广泛探究。在合成过程中,硼化物很难制备成致密的块体形式,尤其是单晶的生长更加困难,但为了获得预期的超高热导率,必须制备高质量的单晶,尽可能消除由晶界引起的声子散射。BA 晶体制备过程中的主要难点包括:(1) 硼的熔点 ( $2076^\circ\text{C}$ ) 远高于砷的升华温度 ( $614^\circ\text{C}$ );(2) 砷及相关反应物具有毒性,必须具有完善的防护措施;(3) 硼具有很强的化学稳定性,难以进行反应;(4) 当温度超过  $920^\circ\text{C}$  时,立方晶相 BA 会分解为六方亚晶相 ( $\text{B}_{12}\text{As}_2$ )。由于以上因素的存在,限制了采用熔剂重结晶和区熔法等传统晶体生长方法制备 BA 晶体。在早期的 BA 生长研究中,最初采用纯砷 (As) 和硼 (B) 在  $1073\text{K}$  温度下的石英管中进行固相反应制备 BA 粉末。直到 20 世纪 70 年代,Chu 等人开发了一种化学气

相传输 (Chemical vapor transmission, CVT) 方法,用于生长毫米级 BAAs 单晶。此后, CVT 方法也成为了制备 BAAs 的首要方法, 以下是使用该方法制备 BAAs 的示意图 (图 1b)。

CVT 法是生长高质量单晶材料最常用且最成熟的方法, 主要原理就将所需生长晶体的前驱体 (如 As 粉和 B 粉) 放置在真空密封石英管的高温端, 并利用  $I_2$  等物质作为输运剂。输运剂在高温区与前驱体发生反应, 形成易于运输的气体 (如  $BI_3$ ) 并抵达低温区。在低温区, 气体组分逆反应析出气态硼 (B) 与砷气氛 ( $As_4$ ) 发生反应, 然后在石英管或衬底表面沉积结晶, 从而合成高质量的单晶材料。输运剂不仅能有效降低高沸点材料的蒸发温度, 还影响晶体生长速率和质量。在 CVT 中, 输运剂与晶体前驱体的反应速率决定着晶体生长速率, 由于不同输运剂与前驱体的反应不同, 中间产物不同, 导致晶体的生长速率也受到输运剂的影响。同时, 由于每种反应的速率和动力学不同, 采用更高反应速率的输运剂, 能够在较短的时间内形成晶体, 减少缺陷。对于输运剂的选择通常需要考虑以下几点: (1) 能够与原料发生反应, 形成易于气相传输的化合物; (2) 在反应条件下保持稳定, 不会在运输过程中发生剧烈的分解或变化, 并且不会影响最终产物。 (3) 低毒性与低成本。

在制备 BAAs 晶体时, 由于立方 BAAs 晶体在约  $920^\circ\text{C}$  时会分解, 所以高温端不易过高, 一般低于  $900^\circ\text{C}$ 。随着制备 BAAs 方法的不断精细化, 目前主要采用的制备方法有三种<sup>[20]</sup>:

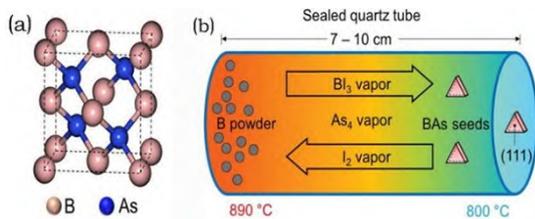
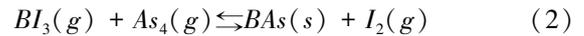
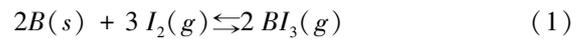


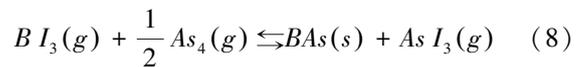
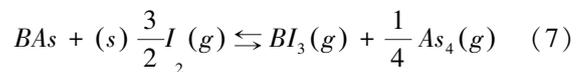
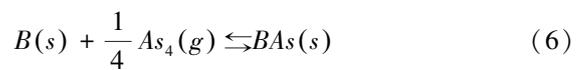
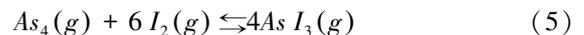
图 1(a) 立方 BAAs 晶体结构; (b) 通过水平籽晶 CVT 法生长 BAAs 单晶的示意图<sup>[21]</sup>

FIG.1 (a) Cubic BAAs crystals; (b) Schematic diagram of BAAs single crystal growth via a horizontal seeded CVT method<sup>[21]</sup>

(1) 以化学计量比的 BAAs 粉末为前驱体, 以卤素碘 ( $I_2$ ) 为输运剂, 用 CVT 法制备 BAAs 单晶。这种方法中, 化学反应方程式如:



(2) 目前更常用的一种 CVT 生长 BAAs 单晶的方法<sup>[14, 15, 22]</sup>, 是将 B 和 As 粉末同时用作前驱体, 直接放置在石英管中, 而不是单独制备的 BAAs 粉末作为前驱体。同时用碘 ( $I_2$ ) 作为输运剂, 并添加额外的 As 以提高 As 的分压。涉及到的化学反应方程式如下:



(3) 在第三种制备方法中<sup>[23]</sup>, 使用 BAAs 小块籽晶作为硼 (B) 源前驱体, 并与过量的砷 (As) 和碘 ( $I_2$ ) 一起密封在石英管中。其中, BAAs 籽晶由高纯度的天然 B 块、As 块作为原材料制备。首先对 As 块进行纯化, 去除表面的氧化层, 随后, 使用  $I_2$  作为输运剂生长小型 c-BAAs 单晶, 并将光泽较好的 c-BAAs 单晶收集装载至石英管的源区, 作为第二步生长过程的起始材料。该方法使用小块 BAAs 籽晶作为纯硼 (B) 源, 可以在一定程度上纯化原料, 减少杂质的引入, 获得更大尺寸和更高质量的 BAAs 单晶。在这种方法中, 涉及的反应与第二种制备方法相同, 但是硼源由 BAAs 充当, 因此不涉及反应 (6)。

在上述几种方法中, 第一种方法的传输速率较慢, 导致单晶生长缓慢。然而, 这种方法不需要放置额外的砷, 内部压力较小, 因此可以通过优化管道尺寸来改善该方法, 不必担心内部压力过大导致石英管爆炸。分析表明, 选择较短长度的石英管可以有效提高输送效率。第二种方法是目前效果最好的制备 BAAs 单晶的方式, 这种方法制备的晶体缺陷较少, 具有较强的散热能力, 其热导率值接近理论计算值。然而, 有研究表明, 此种方法中硼粉并非 100% 纯净, 可能会在晶体中引入不必要的杂质<sup>[24, 25]</sup>。第三种方法在使用 As 粉和 B 粉作为前驱体的基础上, 使用 BAAs 籽晶作为硼 (B) 源前驱体, 可以在一定程度上纯化原料, 减少杂质的引入, 提高晶体质量。

针对目前制备 BA<sub>s</sub> 单晶的方法,可以尝试进一步纯化原料,最大程度减少杂质的引入,并通过密切监控制备过程中的热力学参数和反应控制,确保制备过程的稳定性和单晶的质量,以提高砷化硼晶体的制备效率、纯度和单晶质量,推动其在光电子学、半导体、存储等领域的应用。

## 2 晶体制备影响因素

### 2.1 原料纯度

BA<sub>s</sub> 晶体中除了 CVT 生长过程中产生的本征缺陷外,还存在来自原料(B、As 和 I<sub>2</sub>)和石英管污染所引入的杂质,尤其是IV族元素(C、Si 和 Ge)。这些杂质可能替代晶格位点中的原子,或占据晶格间隙,导致不必要的声子散射<sup>[26]</sup>。在制备原料中,砷源具有较低的沸点且易于纯化,相比之下,硼源中的杂质则难以去除。Gamage<sup>[27]</sup>等人用五种不同类型的硼(B)源研究了其对 BA<sub>s</sub> 单晶生长的影响。

图 2 显示了使用不同硼(B)源生长的 BA<sub>s</sub> 晶体。使用 BA<sub>s</sub> 单晶或粉末作为前驱体生长的晶体(图 2b 和图 2c)比使用纯硼(B)粉末生长的晶体(图 2a)更厚。这表明,在 CVT 过程中,使用 BA<sub>s</sub> 单晶或粉末作为前驱体比使用纯硼(B)粉末具备更快的晶体生长速度。此外,硼(B)源前驱体的形貌也对晶体生长速率有影响,较大的比表面积将导致更快的反应和生长速率。粉末状的 BA<sub>s</sub> 具有较大的比表面积,可以与碘的快速反应,但可能由于杂质参与到反应中,引入缺陷,导致生成物质向冷端的运输速度较慢,从而限制了 BA<sub>s</sub> 在冷端的生长。相反,使用 BA<sub>s</sub> 籽晶作为前驱体时,其比表面积较小,导致反应速度降低,但它使得硼的转移相对均匀,较慢的反应反而有助于晶体的均匀生长,从而防止形成生长缺陷。

此外,不同硼源生长的 BA<sub>s</sub> 单晶内部也存在差异。通过能量色散 X 射线能谱(EDX)和电输运性质测试表明,由 BA<sub>s</sub> 籽晶作为前驱体生长的晶体相比使用纯硼(B)粉末生长的晶体具有较少的杂质、较低的载流子浓度和较高的载流子迁移率,具有更好的性能。因此,高纯度硼源对于制备高质量 BA<sub>s</sub> 单晶至关重要,在制备 BA<sub>s</sub> 晶体时,需要综合考虑硼(B)源的种类和形貌对于生长晶体的影响,以提高晶体的质量。

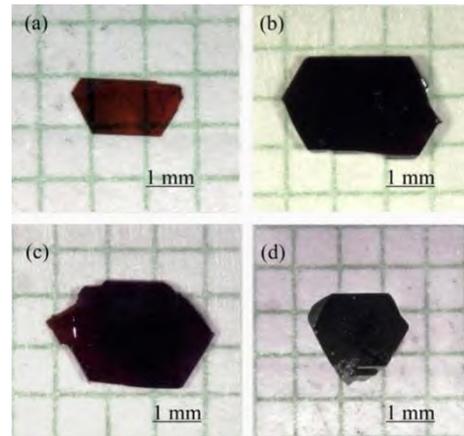


图 2 不同 B 源生长而成的典型 BA<sub>s</sub> 晶体:(a)纯 B 源生长而成的小而薄的红色片状 BA<sub>s</sub> 晶体;(b)未处理的 BA<sub>s</sub> 籽晶中生长而成的大而厚的红色片状 BA<sub>s</sub> 晶体;(c)研磨后的 BA<sub>s</sub> 籽晶生长而成的大而薄的红色片状 BA<sub>s</sub> 晶体;(d)来自缺乏 As 的 BA<sub>s</sub> 前驱体的小块状晶体<sup>[27]</sup>

Fig.2 Photographs of representative BA<sub>s</sub> crystals grown from different B-containing sources: (a) small and thin red plate-like crystal from pure B; (b) large and thick red platelike crystal from as-grown BA<sub>s</sub> crystals; (c) large and thin red platelike crystal from BA<sub>s</sub> powder obtained by grinding the as-grown BA<sub>s</sub> crystals; and (d) small bulk crystal from BA<sub>s</sub> precursor with As deficiency<sup>[27]</sup>

### 2.2 形核位点

在目前所报道的制备方法中,BA<sub>s</sub> 的晶体生长过程通常在密封的石英管中进行。由于多种等效的结晶过程存在竞争,生长过程中容易导致缺陷的产生。为了生长较大尺寸且质量较高的晶体,合理调控形核过程显得尤为重要。晶体的形核过程主要分为均匀形核与非均匀形核两种方式。均匀形核是指物质浓度达到一定的过饱和度后,自发形成出许多具有相同尺寸的晶核。这些晶核在继续生长过程中,形状基本相同,大小也十分接近。因此,均匀形核可以保证晶体的良好质量,形成较为紧密和均匀的晶体结构,并且晶体的生长速率较快。相反,非均匀形核则是指在形核过程中,依附于外来杂质或容器壁形成晶核。这种形核方式下,晶核的尺寸和形状都不同,并且晶核的生长速度差异较大。非均匀形核通常会导致晶体缺陷和不均匀结构的形成,从而降低晶体的质量。对于晶体生长的控制和优化而言,如何处理非均匀形核是一个重要的问题,但由过饱和引起的均匀形核往往是不可控的,所以通常采

用调控非均匀形核过程的方法来提高晶体质量。在 BA<sub>s</sub> 晶体生长过程中,石英管或衬底表面的微小缺陷则通常作为非均匀形核中心,引发晶体生长。由于这些随机分布的形核中心的存在,在生长过程中,晶体往往呈现不同的取向并相互挤压,限制了晶体的生长空间并引起应力,从而影响晶体的结构和质量。

为了避免随机生长,提高 BA<sub>s</sub> 晶体的质量和尺寸,Gamage<sup>[27]</sup> 等人研究了形核位点对 BA<sub>s</sub> 生长的影响。他们在石英管的生长侧放置了一个额外的石英棒,该棒具有较大的曲率,有利于 BA<sub>s</sub> 的形核。这样,晶体更容易生长在石英棒上,而不再仅限于石英管内壁。他们还发现,石英管的摆放方式也会影响晶体的生长形态。当石英棒垂直于石英管摆放时,BA<sub>s</sub> 晶体的生长方向将与管长平行,从而更容易生长出高质量和较大尺寸的晶体。通过使用石英棒作为形核位点,他们成功获得了 7 毫米长的 BA<sub>s</sub> 单晶(参见图 3)。实验中,还测试了将 GaAs、Si 和蓝宝石等材料作为形核位点。结果显示,以 GaAs 为形核位点生长的晶体质量最高,而用石英、硅和蓝宝石作为形核位点时,由于会有杂质参与反应,在晶体中引入杂质,所以晶体的热导率较低。

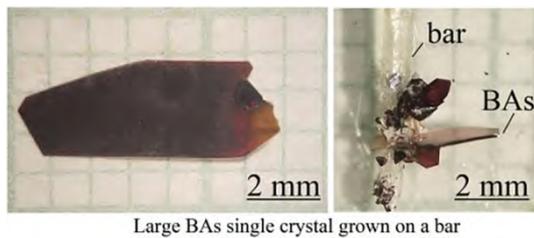


图 3 在石英棒上生长的具有 7mm 长度的 BA<sub>s</sub> 晶体<sup>[27]</sup>

FIG.3 Large BA<sub>s</sub> crystal with length of 7 mm grown on a quartz bar<sup>[27]</sup>

Tian<sup>[21]</sup> 等人还采用 BA<sub>s</sub> 籽晶作为种子来充当形核位点,以制备晶体。如图 4 所示,采用无籽晶生长的晶体通常大小为 200–400μm,质量相对较差,有裂纹和多畴界(如图 4a 所示)。相比之下,使用籽晶生长的晶体尺寸更大,约为 400–600μm,形态更好,表面更干净(图 4b 和 4c)。形核是晶体生长过程中一个重要的步骤,选择合适的衬底充当形核位点调控晶体生长过程,对 BA<sub>s</sub> 晶体的大小和质量起着关键的作用。

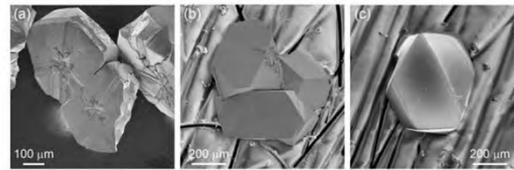


图 4 用硝酸和王水清洗后的 BA<sub>s</sub> 晶体的 SEM 图像:(a) 自形核生长的 BA<sub>s</sub> 晶体质量差,有中心辐射裂纹,表面不规则,为多畴晶体;(b) 和 (c) 通过使用微小的 BA<sub>s</sub> 单晶作为籽晶生长的 BA<sub>s</sub> 晶体具有清洁和平坦的表面<sup>[21]</sup>

Fig.4 SEM images of BA<sub>s</sub> crystals after cleaning with nitric acid and aqua regia. (a) BA<sub>s</sub> crystals with poor quality and central radiative cracks, irregular facets, and multi domains by regular self-nucleation growth. (b) and (c) As-grown BA<sub>s</sub> crystals with clean and flat surfaces by using tiny BA<sub>s</sub> single crystals as seeds<sup>[21]</sup>

### 3 热学性质

根据此前研究<sup>[6, 28]</sup>,面心立方晶体中的热导率可以被描述为  $k = B \bar{M} \delta \theta^3 / T \gamma^2$ , 其中  $B$  为常数,  $\bar{M}$  代表晶体中原子的平均质量,  $\theta$  代表德拜温度,  $\delta$  代表晶体中一个原子所占的平均体积,  $\gamma$  为 Grüneisen<sup>[29]</sup> 常数。1973 年,Slack<sup>[6]</sup> 根据研究总结出:对于非金属晶体,热导率( $k$ )的大小与  $\delta \theta^3 / T$  成正比,并由此给出了高热导率晶体的适用标准:(1) 较低的原子质量,(2) 强的成键结合力,(3) 简单的晶体结构和(4) 低的非简谐作用。标准(1)和(2)表示具有较高的  $\theta$ , 标准(3)意味着初级晶胞中较少的原子个数, 标准(4)表示需要具有较小的 Grüneisen 常数。这一传统判据通过证实与大多数实验数值相符,例如金刚石、石墨烯、碳化硅<sup>[30]</sup>(SiC)、磷化硼<sup>[31]</sup>(BP)和立方氮化硼<sup>[12]</sup>(C-BN)等高热导率材料都满足以上的标准。然而,由于 BA<sub>s</sub> 无法满足以上的标准,所以忽视了 BA<sub>s</sub> 作为高热导率材料的潜力,直到现代计算材料学的出现。

#### 3.1 热导机理

早期的第一性原理方法预测砷化硼在室温下具有超过 2000W/m·K 的超高晶格热导率,在进一步详细的第一性原理研究中,将 BA<sub>s</sub> 中异常的声子热输运行为与相关材料如锌、氮化硼、磷化硼、铋化硼和氮化镓的异常行为进行了比较<sup>[7]</sup>。在室温附近或以上,BA<sub>s</sub> 的固有热导率比其他硼化物材料高得

多,RT(室温热导率)值约为  $3200\text{W/m}\cdot\text{K}$ ,与金刚石相当。为了解释这种差异,Man 等人<sup>[32]</sup>利用非弹性 X 射线散射测量了单晶  $\text{BA}_{\text{nat}}$  沿高对称方向的声子色散,并与第一性原理计算结果进行了比较。根据测量到的声子色散,可以证实声学模和光学模之间存在较大的频率间隔,以及声学分支存在聚束的行为。这一结果和理论预测相吻合,同时也是  $\text{BA}_{\text{nat}}$  超高热导率的原因。

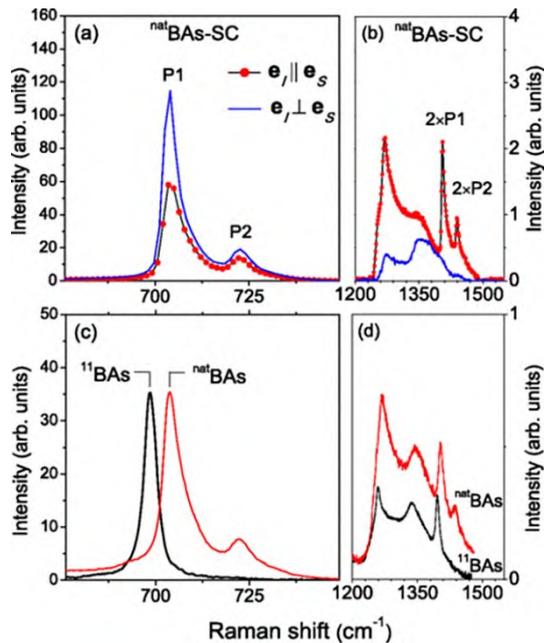


图5 用  $632.8\text{nm}$  激光激发的  $\text{BA}_{\text{nat}}$  的拉曼光谱:(a) 两种散射配置配置的  $\text{BA}_{\text{nat}}$  单晶 ( $\text{BA}_{\text{nat}}\text{-SC}$ ) 光谱:平行和交叉入射 ( $e_i$ ) 和散射 ( $e_s$ ) 光偏振;(b)  $\text{BA}_{\text{nat}}\text{-SC}$  中光学分支的双声子谱 (c) 和 (d) 多晶  $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$  和  $\text{BA}_{\text{nat}}$  的非偏振拉曼光谱<sup>[33]</sup>

Fig.5 (Color online) Raman spectra of  $\text{BA}_{\text{nat}}$  excited with a  $632.8\text{nm}$  laser line. (a)  $\text{BA}_{\text{nat}}$  single crystal ( $\text{BA}_{\text{nat}}\text{-SC}$ ) spectra for two scattering configurations: parallel and crossed incident ( $e_i$ ) and scattered ( $e_s$ ) light polarizations; (b) Two-phonon spectra of optical branches in  $\text{BA}_{\text{nat}}\text{-SC}$ ; (c) and (d) Unpolarized Raman spectra of polycrystalline  $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$  and  $\text{BA}_{\text{nat}}$ <sup>[33]</sup>

此外,在砷化硼中,虽然硼含有大量的同位素混合物,但来自同位素散射的影响相对较小,这与立方氮化硼和金刚石相似。其原因是,  $\text{BA}_{\text{nat}}$  具有较大的砷硼质量比,使得对热导率贡献最大的短波声学声子受较大质量的砷原子支配,而砷是纯同位素的,只有  $^{75}\text{As}$  是稳定的核素,所以同位素散射对于热导率的影响较小。通过拉曼光谱和第一性原理对自然丰

度  $\text{BA}_{\text{nat}}$  中硼振动的  $T_2$  拉曼声子模进行研究,揭示了一个复杂的同位素模式<sup>[33]</sup>。图 5(a) 中可以看到两个强声子峰,即  $704\text{cm}^{-1}$  处的 P1 和  $723\text{cm}^{-1}$  处的 P2。基于与  $c\text{-BN}$  和  $\text{BP}$  的类比,可以认为 P1 和 P2 峰分别对应于 B 的  $T_2$  光学模式的 TO 和 LO 声子。在二阶(双声子)拉曼散射中,如图 5(b) 所示, P1 和 P2 声子峰与入射光偏振方向相关,仅存在于平行入射方向。而在单声子偏振拉曼中, P1 和 P2 声子峰则与入射光偏振方向无关;图 5(c) 和 (d) 比较了多晶  $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$  和  $\text{BA}_{\text{nat}}$  的非偏振拉曼光谱。 $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$  的拉曼光谱在  $699\text{cm}^{-1}$  处具有对称  $T_2$  声子峰,没有显示 LO - TO 分裂,而  $\text{BA}_{\text{nat}}$  显示明显的 LO - TO 分裂。硼同位素的双模行为(LO - TO 分裂)意味着这两种同位素的部分或全部硼光学声子分支不存在重叠。图 6 显示了使用 DFPT 计算得出的  $^{10}\text{BA}_{\text{nat}}$  和  $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$  的声子色散和声子态密度(pDOS)。在声子色散图谱中,  $^{10}\text{BA}_{\text{nat}}$  和  $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$  的上部分支彼此不重叠,而下部分支较好重合,表明砷同位素对于低频声子色散的影响较小,而硼同位素主要影响高频。这一结果正好与  $\text{BA}_{\text{nat}}$  中同位素对声子振动的影响相对应,  $\text{BA}_{\text{nat}}$  中特殊的声子色散导致了其微弱的声子-声子散射,从而对热导率的影响也较弱。

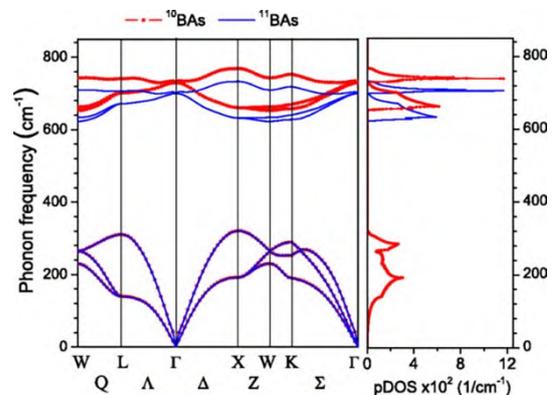


图6 DFPT 计算  $^{10}\text{BA}_{\text{nat}}$  和  $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$  中的声子色散和声子态密度;PDOS 被归一化为  $3N_{\text{cell}} = 6$ <sup>[33]</sup>

Figure.6 (Color online) DFPT calculated phonon dispersion and phonon density of states in  $^{10}\text{BA}_{\text{nat}}$  and  $^{11}\text{BA}_{\text{nat}}$ . PDOS is normalized to  $3N_{\text{cell}} = 6$ <sup>[33]</sup>

此外,在对  $\text{BA}_{\text{nat}}$  单晶进行四探针热和热电传输测量中发现,在  $250$  至  $350\text{K}$  之间,热导率随温度的升高并不敏感,仅略有下降。表明除了固有声子-声子散射外,外在声子散射过程也发挥了作用。通

过光谱研究和原子理论分析发现,BA<sub>s</sub> 的独特能带结构允许一个很长的声子平均自由程其平均自由程约为 2 $\mu\text{m}$  量级,比金刚石或氮化硼中的声子平均自由程长 3 倍。较大的声子平均自由程使得 BA<sub>s</sub> 具有更高的热导率,对于晶体边界产生的声子散射也更加敏感。为避免热导率受到严重影响,通常需要制备大尺寸(至少 10 微米)单晶体,以减少边界散射,达到预测的本征晶格热导率。

Suixuan 等人<sup>[34]</sup>通过皮秒瞬态热反射率和飞秒时域热反射率技术揭示了 BA<sub>s</sub> 热导率对压力的非单调依赖性<sup>[34]</sup>。由于理论计算压力只会引起热导率 10–20% 的变化,所以推测这种变化并非由压力调制的声子–声子散射引起的,而是归因于各种竞争效应,如缺陷声子散射和高压对结构缺陷的调整。晶体热导率可以由下式推导:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau$$

其中  $C$  是热容, $v$  是群速度, $\tau$  是声子寿命,总热导率是所有声子模式的总和。当施加压力时,晶体的原子间距随压力的增大而逐渐减小,同时密度和热容增加,并且更强的原子间键合产生更高的声子群速度,使得热导率增加。但刚性键合会增加声子间的散射降低声子寿命,并因此降低热导率,两者是动态竞争的过程。在热导率随压力的变化过程中,热导率随压力的增大逐渐增大,最终趋于平缓。在实验中,BA<sub>s</sub> 热导率初始随着压力增加而增大,这与其他材料的行为一致;然而,当压力超过一定阈值后,热导率随着压力增加而降低,如图 7(a) 所示。这种非单调异常行为的一个可能解释是相变的发生。当原子间距离超过某一阈值时,在某些材料中积累的能量会变得非常高,如果存在另一个较低能量的相,则原子将发生重排,从而形成交替相。新相位出现的标志是新声子模式的出现,但对 BA<sub>s</sub> 的拉曼光谱揭示,并没有新的声子模式在高压下被观察到,表明在该压力范围内没有发生相变。

进一步研究发现,热导率随压力的先增大后减小行为,是由三声子散射和四声子散射相互竞争引起的。由于声学 and 光学声子分支之间的大的能隙,使得四声子散射占据相当大的比例,当三声子过程不能满足能量守恒时,便需要四声子散射过程参与。在热导率随压力的变化过程,四声子散射比例随压力增大而降低,并由于散射减小,热导率趋向增加,

而三声子散射比例随压力增大而增加,热导率趋于降低。在低于 20GPa 的压力范围内,四声子散射减少效应占主导地位,并导致热导率随压力的整体增加。在大于 20GPa 的压力下,三声子散射的增加效应占主导地位,因此整体热导率下降,热导率峰值出现在 17.5GPa 左右。由于各种物理机制之间的竞争,BA<sub>s</sub> 样品热导率随压力变化表现出特殊的变化形式,与传统材料相比存在显著差异,深入了解 BA<sub>s</sub> 的热导率也将有助于我们探寻更多的高热导率材料。

### 3.2 三声子散射过程

现代高通量计算技术的发展为探究材料的热导率提供了方便。考虑到大多数非金属材料的本征热导率由三声子散射过程决定,研究人员计算了金刚石、硅(Si)、锗<sup>[39]</sup>(Ge)、氮化镓<sup>[40]</sup>(GaN)及其它 III–V 族化合物半导体的热导率<sup>[7]</sup>,发现计算数值与实验结果吻合的极好。在后续的研究中,D. A. Broido 等人<sup>[12]</sup>通过计算发现 BA<sub>s</sub> 具有极高的热导率,室温下计算数值达到了 2240W/m·K,与金刚石的热导率相媲美,这也打破了原有判断高热导率材料的标准。通过研究 BA<sub>s</sub> 的声子色散关系后<sup>[32, 33, 41]</sup>,研究人员对其超高热导率的原因给出了如下解释:其中包括(i)声学支(A)与光学支(O)之间具有较大频率间隙(A–O 间隙)和(ii)声学分支的聚集(iii)受同位素引起的干扰较少<sup>[42, 43]</sup>。

BA<sub>s</sub> 的初级晶胞有 2 个原子。根据群论分析,一共有 6 种声子振动模式<sup>[44]</sup>。其中三种为声学分支(A),剩余三种为光学分支(O)。在 BA<sub>s</sub> 晶格振动中,声学模式主要由较大质量的原子 As 主导;而光学模式主要由 B 原子振动主导<sup>[45]</sup>。由于 As 与 B 的原子质量相差将近 7 倍,导致声学分支与光学分支之间有较大的频率间隙,其频率差已经接近声学分支的最高频率。在较大的频率间隙下,限制了两个声学声子(A)碰撞产生一个光学声子(O)的可能性,阻碍了 BA<sub>s</sub> 晶体中的 AAO 散射。同时,BA<sub>s</sub> 晶体具有较强的共价键,使得原子间的振动更紧密,声学支分布更聚集,导致声学分支的能量与动量分布范围较小(即波矢分布范围较小),即声学声子(A)碰撞产生的新声学声子(A)的波矢分布也被压缩,从而阻碍了 BA<sub>s</sub> 晶体中的 AAA 散射。此外,低温下热传导以声学支为主,而 BA<sub>s</sub> 晶体中 As 的同位

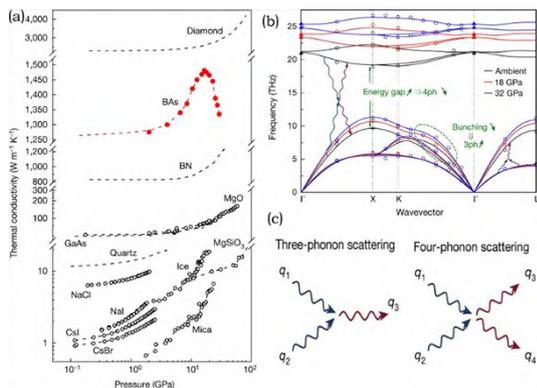


图 7 (a) 非金属晶体热导率作为静压力的函数的总结 (CsCl、CsBr、NaCl、NaI、石英、云母、冰、 $MgSiO_3$ 、金刚石、 $MgO$ 、BN、GaAs); 从现有文献的结果表明, 在一个单一的阶段下, 晶格热导率普遍增加, 而 BAAs 是一个例外; (b) 来自非弹性 X 射线散射实验测量的声子色散 (IXS; 圆圈) 和拉曼光谱 (三角形) 在环境、18 GPa 和 32 GPa 静压力下的从头计算 (线) 上, 3ph 和 4ph 分别代表三声子和四声子过程; (c) 声子散射物理: 三声子散射 (组合过程) 和四声子散射 (再分布过程) 的示意性实例<sup>[34]</sup>

Fig. 7 (a) Anomalous thermal conductivity of BAAs under high pressure compared to literature studies. Summary of thermal conductivities of non-metal crystals as a function of hydrostatic pressure (CsCl, CsBr, NaCl, NaI, quartz, mica, ice,  $MgSiO_3$ , diamond,  $MgO$ , BN, GaAs). Results from existing literature indicate a ubiquitous increase in lattice thermal conductivity under a single phase, whereas BAAs is an exception; (b) Experimentally measured phonon dispersion from inelastic X-ray scattering (IXS; circles) and Raman spectroscopy (triangles) overlaid on the ab initio calculations (lines) under hydrostatic pressures of ambient, 18 GPa and 32 GPa. 3ph and 4ph indicate three-phonon and four-phonon processes, respectively; (c) Phonon scattering physics: schematic examples for three-phonon scattering (combination process) and four-phonon scattering (redistribution process)<sup>[34]</sup>

素较少, 因此同位素原子对晶格振动的扰动较小, 即同位素散射对热导率的影响较小。基于这些因素, BAAs 晶体中声子散射对热导率的影响较小, 使其具有较高的热导率。

### 3.3 四声子散射过程

BAAs 的超高热导率在计算上引起了研究人员的关注, 然而早期实验测试结果显示合成的 BAAs 晶体的热导率仅约为  $200 W/m \cdot K$ , 与预期不符<sup>[17, 19, 32]</sup>。

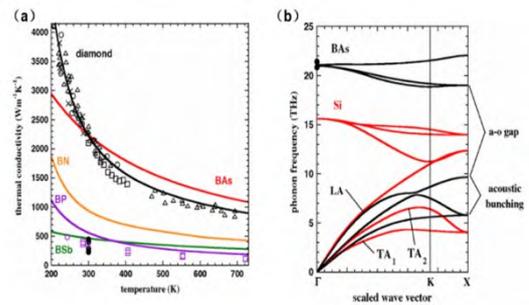


图 8 (a) 通过三声子方法计算了自然丰度下 c-BN (橙色)、BP (紫色)、BAAs (红色)、BSb (绿色) 和金刚石 (黑色) 的热导率与温度的关系; 图中还显示了金刚石 (空心黑方块<sup>[35]</sup>、三角形<sup>[5]</sup>、圆圈<sup>[4]</sup>和十字<sup>[36]</sup>) 和 BP (空心紫色圆圈<sup>[37]</sup>和方块<sup>[38]</sup>) 以及常见高热导率材料 (实心黑圆圈) 的测量热导率值: 氮化镓 ( $GaN, 230 W/m \cdot K$ )、铝 ( $Al, 240 W/m \cdot K$ )、氮化铝 ( $AlN, 285 W/m \cdot K$ )、铜 ( $Cu, 400 W/m \cdot K$ ) 和碳化硅 ( $SiC, 490 W/m \cdot K$ ); (b) BAAs (黑色) 和 Si (红色) 的声子频率与标度波矢关系<sup>[12]</sup>

Fig 8 (a) Calculated  $K_{nat}$  vs T for c-BN (orange), BP (purple), BAAs (red), BSb (green), and diamond (black) by the three-phonon approach. Also shown are measured  $k$  values for diamond (open black squares<sup>[35]</sup>, triangles<sup>[5]</sup>, circles<sup>[4]</sup>, and crosses<sup>[36]</sup>) and BP (open purple circles<sup>[37]</sup> and squares<sup>[38]</sup>), as well as for common high  $k$  materials (solid black circles):  $GaN$  ( $230 W/m \cdot K$ ), aluminum ( $Al, 240 W/m \cdot K$ ), aluminum nitride ( $AlN, 285 W/m \cdot K$ ),  $Cu$  ( $400 W/m \cdot K$ ), and silicon carbide ( $SiC, 490 W/m \cdot K$ ); (b) Phonon frequency vs. scaled wave vector in BAAs (black) and Si (red)<sup>[12]</sup>

基于第一性原理的计算, 对室温及低温下材料热导率的预测与实测值吻合较好, 然而仅考虑三声子散射的计算在高温下高估了许多材料的热传导<sup>[12, 51, 52]</sup>, 因此预测的准确性受到质疑。基于这些情况, 研究人员开始重新评估计算方法的可靠性。但是由于缺乏计算能力, 并且在大多数高热导率材料中三声子散射占主导地位, 采用三声子散射计算的结果和测量值也能很好匹配, 所以传统上忽略了四声子散射对热导率的影响。直到 2017 年, Feng<sup>[13]</sup> 等人研究发现四声子散射在 BAAs 中有较大占比, 并且高阶散射对热导率的影响不容忽视。当考虑四声子散射时, 在 BAAs 中将允许 AAOO 散射和 AAAA 散射过程。同时, 最高频率的声学声子还能产生 AAAO 散射过程。通过考虑四声子散射过程计算后, 此前理论预测的 BAAs 室温热导率从

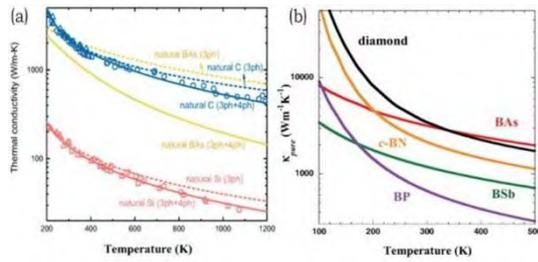


图9 (a)仅考虑三声子方法(虚线)以及三声子和四声子散射(实线)计算自然同位素丰度下砷化硼、硅和金刚石的热导率;同时给出了硅(红色三角形<sup>[46]</sup>、正方形<sup>[47]</sup>、和圆形<sup>[48]</sup>)和金刚石(蓝色三角形<sup>[4]</sup>、正方形<sup>[49]</sup>、圆形<sup>[5]</sup>、和菱形<sup>[50]</sup>)的实验测量数据;(b)温度相关的本征热导率( $\kappa_{\text{pure}}$ )函数,c-BN(橙色)、BP(紫色)、BAAs(红色)和BSb(绿色),金刚石(黑色)<sup>[7]</sup>

Fig.9 (a) Calculated  $k$  values of BAAs, Si, and diamond for naturally occurring isotope concentrations, considering only the three-phonon approach (dashed lines) and both three- and four-phonon scattering (solid lines). Also shown are measured data for Si (red triangles<sup>[46]</sup>, squares<sup>[47]</sup>, and circles<sup>[48]</sup>) and diamond (blue triangles<sup>[4]</sup>, squares<sup>[49]</sup>, circles<sup>[5]</sup>, and diamonds<sup>[50]</sup>)<sup>[13]</sup>; (b) (Color online) Intrinsic thermal conductivity,  $\kappa_{\text{pure}}$ , as a function of temperature for c-BN (orange), BP (purple), BAAs (red), and BSb (green). Also shown is the  $\kappa_{\text{pure}}$  of diamond (black)<sup>[7]</sup>

2200W/m·K降低到1400W/m·K,如图9(a)所示。虽然BAAs的热导率仅为最初预测的一半,但它仍然是继金刚石之后的超高热导率材料,并在2018年通过实验证实BAAs的热导率高达~1200W/m·K,已经比较接近理论预测值。因此,BAAs的超高热导率得以证实,同时发现BAAs是唯一一种高阶声子散射过程对热导率有较大影响的材料。BAAs的发现,也对未来热管理技术以及探寻高热导率材料提供了新的见解。

### 3.5 热导率测量

在过去的几十年里,对于微小体积、高热导率样品的热导率测量一直是个难题。由于这类样品往往具有很小的温度梯度,在当时的测量精度下,无法准确的表征样品的热性能。受限于测量技术的限制以及缺少对BAAs热性能的预测,早期制备的BAAs晶体仅仅表征了一些电学性质<sup>[18]</sup>,从未关注其热学性质。随着光泵浦-探测技术的发展,可以通过分析

激光加热信号和来自样品的热反射信号获取材料的热导率。这种时域/频域热反射(TDTR/FDTR)方法<sup>[53, 54]</sup>可以在不直接接触样品的情况下进行热导率测量,避免了接触热阻的问题。Tian<sup>[16]</sup>等人通过改变激光光斑尺寸,成功地获得了晶体某些位置处的热导率最大值,该方法测量的热导率与其它测量结果以及理论计算值非常一致。目前为止,从高质量BAAs晶体中获得的最大室温热导率值为1300W/m·K,与理论值的差距已非常小。

此外,也有采用稳态差分薄膜电阻测温法,用于测量高热导率样品的热导率值<sup>[55]</sup>。在该方法中,薄膜电阻温度计被图案化并直接沉积在样品表面上以减少界面热阻,这样使得接触热阻基本可以忽略不计。Zhou等人<sup>[55]</sup>采用此种方法对制备的BAAs晶体样品进行了热导率测量,对于三个具有代表性的样品,测量的热导率峰值出现在120到150K之间,热导率变化范围为 $410 \pm 60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 到 $830 \pm 10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。可能是由于样品中缺陷、杂质以及同位素干扰的存在,使材料的热导率受到抑制,导致在样品之间的热导率有着较大的差异。同时不同测量方法时有着不同误差。相比非接触式测量(时域/频域热反射(TDTR/FDTR)方法),接触式测量可能误差更大,使得测量值与实验最高值有不小差距。

近年来,关于BAAs的报道显示出比此前更高的室温热导率值,约 $1000 \pm 100 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ <sup>[14-16]</sup>。在这些高纯晶体中,缺陷的含量极少,热输运主要由声子-声子散射主导,而不再是声子-缺陷散射主导。同时,由于缺少杂质散射的影响,热导率随温度的变化更加迅速。由此可见,随着制备方法的不断研究完善,所制备晶体的质量得以显著提高。

## 4 光学性能

BAAs的热传输研究取得了较大进展,但其光学性质仍然较少探索。为了理解材料的光学性质,对BAAs晶体的光学性质进行计算和测量是必不可少的,Song等人<sup>[56]</sup>使用椭圆偏振光谱仪和透射与吸收光谱仪系统地对单晶BAAs的光学性质进行了实验研究,并在实验的基础上使用DFT和多体微扰理论进行了同步计算。实验得出,在可见光范围内BAAs的折射率约为3.0-3.5,并通过测定的吸收系数得到间接和直接带隙值分别为2.02和4.12eV,与DFT计算结果2.07eV和4.25eV较好契合。对比消光系数

的实验值和理论计算值,发现实验值略大于计算值,这是由于实际晶体中有缺陷以及杂质存在,因此产生了额外的光吸收。

在最近的一项理论和实验相结合的研究中, Lyons 等人<sup>[24]</sup>用混合密度泛函理论计算出 BA 的间接能隙为 1.78eV,与其光致发光测量所得出结果 1.77eV 相一致。Ge 等人<sup>[57]</sup>利用第一性原理研究了 BA 的直接和间接光学吸收。利用混合密度泛函计算了 BA 的间接带隙 (1.84eV) 和吸收光谱。如图 (图 10a) 所示,直接光吸收在 4.5~6.5eV 之间急剧增加,峰值出现在 7.0eV 附近的紫外区。由于 BA 的直接带隙较大,在可见光 (1.62~3.11eV) 范围内几乎没有光吸收。但是在 100K 温度下考虑声子辅助的间接光吸收后,吸收起始点出现明显的红移 (图 10b),吸收光谱出现在可见光区。结果表明,即使 BA 为间接带隙半导体,仍可以应用于光电器件中。

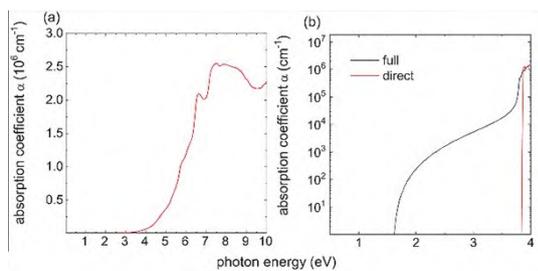


图 10 (a) 在标准模型中用 HSE 泛函计算的 BA 直接吸收光谱; (b) 在低能区 (对数坐标) 用声子辅助间接吸收过程获得的 BA 吸收光谱。观察到吸收开始从局域直接带隙转移到全局间接带隙<sup>[57]</sup>

Fig.10 (a) The direct optical absorption spectra of BA in the standard model calculations with HSE functional; (b) The full optical absorption spectra of BA with the phonon-assisted indirect absorption process in the low-energy region (logarithmic-scale). It is observed that the absorption onset transfer from the local direct bandgap to the global indirect bandgap<sup>[57]</sup>

## 5 机械性能

材料的热膨胀系数及机械性能关系到材料的适用领域和应用方向。若要将 BA 集成到大功率电子器件中用以散热,必须确保器件层之间的热膨胀系数相匹配,这样可以最小化由温度变化所导致的残余应力,防止相邻层材料分层,并减小边界热电阻。Kang 等人<sup>[10]</sup>通过变温 X 射线衍射 (XRD) 测量

了 BA 的热膨胀系数。图 11a 显示了从 293 到 773K 的 XRD 数据,在 298K 下测得的 BA 的晶格常数为 4.78Å。实验中,随着温度的升高,XRD 峰位明显向较小角度移动,表明晶格常数增大,晶体发生了膨胀。通过 BA 晶格常数随温度的变化,通过计算可知在 298k 时线性热膨胀系数  $\alpha_1$  为  $3.85 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ; 当温度增加到 723k 时,  $\alpha_1$  为  $6.06 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。这一测量结果与 Chen<sup>[8]</sup> 等人报道的室温线性热膨胀系数  $\alpha_1$  (为  $6.06 \times 4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) 结果相近。此外,一些其他机械性能也被报道<sup>[58]</sup>, Tian 等人<sup>[20]</sup> 测量得出 BA 的维氏硬度为 22GPa,体弹性模量和杨氏模量分别为 142GPa 和 388GPa, Kang 等人<sup>[10]</sup> 测得的体弹性模量则为 148GPa。由于样品和测量方式不同,这些测量数据存在一些微小的差距,但并不影响我们认知这种新材料。这些测量的数据表明 BA 不仅是硬质材料,并且相比金刚石和 c-BN 等,其热膨胀系数与一些常用半导体 (例如 GaAs) 更相近,彼此间的热膨胀失配更小。通过以上事实可知,BA 十分适合作为光电子器件的散热基底,对光电子器件的热管理具有巨大应用潜能。

## 6 双极迁移率

除具有超高热导率外,第一性原理计算还预测,BA 应该同时具有高电子和空穴迁移率,其中电子迁移率  $\mu_e = 1400 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,空穴迁移率  $\mu_h = 2100 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。这种高电子和空穴迁移率的主要原因是 BA 中极性光学声子的高能量和低占据,使得晶体中电子-声子相互作用较弱,导致较弱的载流子散射<sup>[59-61]</sup>。

为了验证计算的真实性, Yue 等人<sup>[62]</sup> 利用泵浦-探测瞬态反射显微术,监测光激发载流子在单晶 BA 中的扩散,由于 BA 具有与硅类似的电子能带结构,间接带隙范围在 1.82~2.02eV 之间,所以选用 600nm 的泵浦脉冲和 800nm 的探测脉冲来避免热载流子的产生。在接近 BA 带隙的 600nm 泵浦脉冲下,得到了高达  $1550 \pm 120 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  的双极迁移率。Shin 等人<sup>[63]</sup> 使用光学瞬态光栅技术在室温下测量样品的同一位置,分别得到了  $1200 \text{W/m} \cdot \text{K}$  的热导率和  $1600 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$  的双极迁移率。通过研究材料内部杂质类型发现,中性杂质对载流子的散射较弱,电离杂质则对载流子有很强

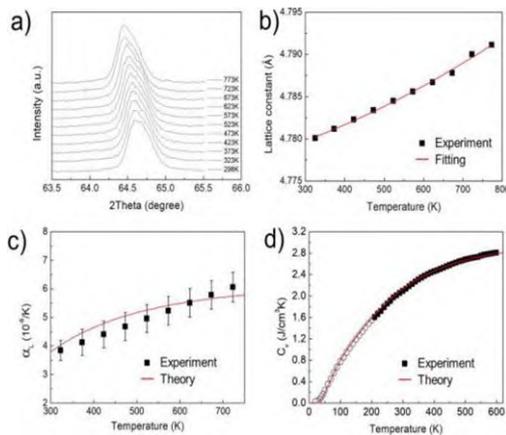


图 11 BA<sub>5</sub> 的热性质: (a) 298–773K 温度范围内 (311) 峰随温度变化的 X 射线衍射 (XRD) 测量; (b) BA<sub>5</sub> 晶格常数随温度的变化, 红线表示二阶多项式拟合; (c) BA<sub>5</sub> 的线性热膨胀系数 ( $\alpha_1$ ) 随温度的变化; (d) 5–600K 的 BA<sub>5</sub> 的比热容 ( $C_v$ ), 黑方块表示实验数据, 红线表示 DFT 计算<sup>[10]</sup>

Fig. 11 Thermal properties of BA<sub>5</sub>. (a) The temperature dependent X-ray diffraction (XRD) measurement for (311) peaks with temperatures from 298 K to 773 K; (b) the measured lattice constant of BA<sub>5</sub> as a function of temperature. The red line represents the second order polynomial fitting; (c) the linear thermal expansion coefficient ( $\alpha_1$ ) of BA<sub>5</sub> with temperature dependence; and (d) the specific heat ( $C_v$ ) of BA<sub>5</sub> from 5 to 600 K. Symbols indicate experimental data, and the red line represents the DFT calculations<sup>[10]</sup>

的散射作用。这是由于中性杂质本身不带电荷, 与载流子相互作用小, 散射也较弱; 而带电杂质与载流子之间具有长程库仑相互作用, 导致对载流子的散射作用较强, 从而抑制了迁移率。这些研究证实了 BA<sub>5</sub> 的超高双极迁移率, 使 BA<sub>5</sub> 成为了同时具有高热导率和高载流子迁移率的新材料, 这种热性能和电性能的出色结合, 是理想半导体所需要的主要特征, 使得 BA<sub>5</sub> 有望成为下一代半导体的最佳候选材料。

## 7 总结与展望

综上所述, 由于理论预测的超高热导率, BA<sub>5</sub> 受到研究人员的广泛关注。此后, 随着合成制备技术的发展, 高质量单晶块体被制备, BA<sub>5</sub> 的超高热导率由此得以验证。在此基础上, BA<sub>5</sub> 的物理性质, 诸如热学性质、电学性质、光学性质和机械性质也被相继研究和揭露, 为这种新型的 III-V 族二元化合物半

导体的研究和应用奠定了良好的基础。与目前广泛使用的硅基半导体相比较, BA<sub>5</sub> 具有高热导率与迁移率, 同时还展现出良好的衬底匹配性, 无论是用于热管理、还是作为下一代半导体材料使用都有着广阔的应用潜力。

目前, BA<sub>5</sub> 的应用前景虽然一片向好, 但想要具体实现, 仍然需要长时间的探索和系统的研究。首先, BA<sub>5</sub> 的制备工艺经过漫长发展仍停留在实验室阶段, 现阶段所制备的高质量晶体仅在毫米级别, 如果想将这种新材料加以运用, 必须突破尺寸上的瓶颈制备更大体积的单晶材料。同时, 由于原材料特殊的理化性质, BA<sub>5</sub> 的制备方法主要为化学气相传输法, 该方法制备周期长且生长形貌不可控, 并不适用于商业化生产, 对于如何实现商业化生产, 以及制备形貌可控材料还有待探究。此外, 目前制备的 BA<sub>5</sub> 经检测为 p 型半导体, 而如何稳定掺杂获得 p 型和 n 型 BA<sub>5</sub> 材料仍是需要解决的问题。现阶段, 我们虽然对 BA<sub>5</sub> 的物理性质进行了各种实验研究, 但对其在电子和光电子应用中的性质, 尤其是电输运和光学性质的了解仍然不足。随着研究深入, 如果能够充分了解其性能、制备大尺寸晶体以及实现不同类型的可控掺杂, 那么这种新型 III-V 二元化合物半导体材料将很快在工业中展现其重要性。

## 参考文献:

- [1] WALDROP M M. The chips are down for Moore's law [J]. Nature, 2016, 530(7589): 144–7.
- [2] BALL P. Computer engineering: Feeling the heat [J]. Nature, 2012, 492(7428): 174–6.
- [3] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. Nature, 2012, 488(7411): 294–303.
- [4] WEI L, KUO P K, THOMAS R L, et al. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond [J]. Physical Review Letters, 1993, 70(24): 3764–7.
- [5] OLSON J R, POHL R O, VANDERSANDE J W, et al. Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect [J]. Physical Review B, 1993, 47(22): 14850–6.
- [6] SLACK G A J J O P, SOLIDS C O. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973, 34: 321–35.
- [7] BROIDO D A, LINDSAY L, REINECKE T L. Ab initio study of the unusual thermal transport properties of boron

- arsenide and related materials [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(21): 214303.
- [8] CHEN X, LI C, TIAN F, et al. Thermal Expansion Coefficient and Lattice Anharmonicity of Cubic Boron Arsenide [J]. *Physical Review Applied*, 2019, 11(6): 064070.
- [9] LI S, TADDEI K M, WANG X, et al. Thermal expansion coefficients of high thermal conducting BAs and BP materials [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(1): 011901.
- [10] KANG J S, LI M, WU H, et al. Basic physical properties of cubic boron arsenide [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(12): 122103.
- [11] PERRI J A, LA PLACA S, POST B. New group III-group V compounds: BP and BAs [J]. *Acta Crystallographica*, 1958, 11(4): 310.
- [12] LINDSAY L, BROIDO D A, REINECKE T L. First-Principles Determination of Ultrahigh Thermal Conductivity of Boron Arsenide: A Competitor for Diamond? [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(2): 025901.
- [13] FENG T, LINDSAY L, RUAN X. Four-phonon scattering significantly reduces intrinsic thermal conductivity of solids [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(16): 161201.
- [14] KANG J S, LI M, WU H, et al. Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide [J]. *Science*, 2018, 361(6402): 575-8.
- [15] LI S, ZHENG Q, LV Y, et al. High thermal conductivity in cubic boron arsenide crystals [J]. *Science*, 2018, 361(6402): 579-81.
- [16] TIAN F, SONG B, CHEN X, et al. Unusual high thermal conductivity in boron arsenide bulk crystals [J]. *Science*, 2018, 361(6402): 582-5.
- [17] LV B, LAN Y, WANG X, et al. Experimental study of the proposed super-thermal-conductor: BAs [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(7): 074105.
- [18] CHU T L, HYSLOP A E. Crystal Growth and Properties of Boron Monoarsenide [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 43(2): 276-9.
- [19] KIM J, EVANS D A, SELLAN D P, et al. Thermal and thermoelectric transport measurements of an individual boron arsenide microstructure [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(20): 201905.
- [20] ZIYAEE H, GAMAGE G A, SUN H, et al. Thermodynamic calculation and its experimental correlation with the growth process of boron arsenide single crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(15): 155108.
- [21] TIAN F, SONG B, LV B, et al. Seeded growth of boron arsenide single crystals with high thermal conductivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(3): 031903.
- [22] TIAN F, REN Z. High Thermal Conductivity in Boron Arsenide: From Prediction to Reality [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(18): 5824-31.
- [23] XING J, CHEN X, ZHOU Y, et al. Multimillimeter-sized cubic boron arsenide grown by chemical vapor transport via a tellurium tetraiodide transport agent [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(26): 261901.
- [24] LYONS J L, VARLEY J B, GLASER E R, et al. Impurity-derived p-type conductivity in cubic boron arsenide [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(25).
- [25] CHAE S, MENGLE K, HERON J T, et al. Point defects and dopants of boron arsenide from first-principles calculations: Donor compensation and doping asymmetry [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(21): 251902.
- [26] FAVA M, PROTIK N H, LI C, et al. How dopants limit the ultrahigh thermal conductivity of boron arsenide: a first principles study [J]. *npj Computational Materials*, 2021, 7(1): 54.
- [27] GAMAGE G A, CHEN K, CHEN G, et al. Effect of nucleation sites on the growth and quality of single-crystal boron arsenide [J]. *Materials Today Physics*, 2019, 11: 100160.
- [28] KAHN A H. *Electrons and Phonons. The theory of transport phenomena in solids.* J. M. Ziman. Oxford University Press, New York, 1960. 1961, 133(3447): 187-8.
- [29] YU Y-C, ZHANG S, GUAN X-W. Grüneisen parameters: Origin, identity, and quantum refrigeration [J]. *Physical Review Research*, 2020, 2(4): 043066.
- [30] SLACK G A. Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 35(12): 3460-6.
- [31] KANG J S, WU H, HU Y. Thermal Properties and Phonon Spectral Characterization of Synthetic Boron Phosphide for High Thermal Conductivity Applications [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7507-14.
- [32] MA H, LI C, TANG S, et al. Boron arsenide phonon dispersion from inelastic x-ray scattering: Potential for ultrahigh thermal conductivity [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(22): 220303.
- [33] HADJIEV V G, ILIEV M N, LV B, et al. Anomalous vibrational properties of cubic boron arsenide [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(2): 024308.
- [34] LI S, QIN Z, WU H, et al. Anomalous thermal transport under high pressure in boron arsenide [J]. *Nature*, 2022, 612(7940): 459-464.

- [35] KOHN W, SHAM L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133.
- [36] BARONI S, DE GIRONCOLI S, DAL CORSO A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(2): 515-62.
- [37] SLACK G A. Anisotropic Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite [J]. *Physical Review*, 1962, 127(3): 694-701.
- [38] LINDSAY L, BROIDO D A, REINECKE T L. Ab initio thermal transport in compound semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(16): 165201.
- [39] BROIDO D A, MALORNY M, BIRNER G, et al. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(23): 231922.
- [40] LINDSAY L, BROIDO D A, REINECKE T L. Thermal Conductivity and Large Isotope Effect in GaN from First Principles [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(9): 095901.
- [41] YANG X, FENG T, KANG J S, et al. Observation of strong higher-order lattice anharmonicity in Raman and infrared spectra [J]. *Physical Review B*, 2020, 101(16): 161202.
- [42] RAI A, LI S, WU H, et al. Effect of isotope disorder on the Raman spectra of cubic boron arsenide [J]. *Physical Review Materials*, 2021, 5(1): 013603.
- [43] SUN H, CHEN K, GAMAGE G A, et al. Boron isotope effect on the thermal conductivity of boron arsenide single crystals [J]. *Materials Today Physics*, 2019, 11: 100169.
- [44] ROUSSEAU D L, BAUMAN R P, PORTO S P S. Normal mode determination in crystals [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1981, 10(1): 253-90.
- [45] MENENDEZ J, CARDONA M. Allowed and forbidden scattering by LO phonons: interference effects [J]. 1985, 57(2): 181-5.
- [46] ESFARJANI K, CHEN G, STOKES H T. Heat transport in silicon from first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(8): 085204.
- [47] GUO R, WANG X, KUANG Y, et al. First-principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of IV-VI semiconductor compounds SnSe and SnS [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(11): 115202.
- [48] LINDSAY L, BROIDO D A, MINGO N. Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: Beyond the relaxation time approximation and phonon-phonon scattering selection rules [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(12): 125407.
- [49] TAMURA S-I. Isotope scattering of dispersive phonons in Ge [J]. *Physical Review B*, 1983, 27(2): 858.
- [50] RUF T, HENN R W, ASEN-PALMER M, et al. Thermal conductivity of isotopically enriched silicon [J]. *Solid State Communications*, 2000, 115: 243-7.
- [51] ONN D G, WITEK A, QIU Y Z, et al. Some aspects of the thermal conductivity of isotopically enriched diamond single crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(18): 2806-9.
- [52] BERMAN R, HUDSON P R W, MARTINEZ M. Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1975, 8(21): L430-L434.
- [53] FESER J P, CAHILL D G. Probing anisotropic heat transport using time-domain thermoreflectance with offset laser spots [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(10): 104901.
- [54] YANG J, MARAGLIANO C, SCHMIDT A J. Thermal property microscopy with frequency domain thermoreflectance [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(10): 104904.
- [55] ZHOU Y, LI C, KOIRALA P, et al. Peak thermal conductivity measurements of boron arsenide crystals [J]. *Physical Review Materials*, 2022, 6(6): L061601.
- [56] SONG B, CHEN K, BUSHICK K, et al. Optical properties of cubic boron arsenide [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(14): 141903.
- [57] GE Y, WAN W, GUO X, et al. Direct and indirect optical absorptions of cubic BAs and BSb [J]. *Optics Express*, 2019, 28(1): 238: 238-248.
- [58] MAHAT S, LI S, WU H, et al. Elastic constants of cubic boron phosphide and boron arsenide [J]. *Physical Review Materials*, 2021, 5(3).
- [59] TIAN F, LUO K, XIE C, et al. Mechanical properties of boron arsenide single crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(13): 033606.
- [60] LIU T-H, SONG B, MEROUEH L, et al. Simultaneously high electron and hole mobilities in cubic boron-V compounds: BP, BAs, and BSb [J]. *Phys. Rev. B* 2018, 98: 081203.
- [61] BUSHICK K, CHAE S, DENG Z, et al. Boron arsenide heterostructures: lattice-matched heterointerfaces and strain effects on band alignments and mobility [J]. *npj*

- Computational Materials, 2020, 6(1): 081203.
- [62] PRADHAN N R, GARCIA C, LUCKING M C, et al. Raman and electrical transport properties of few-layered arsenic-doped black phosphorus [J]. Nanoscale, 2019, 11 (39): 18449–63.
- [63] SHIN J, GAMAGE G A, DING Z, et al. High ambipolar mobility in cubic boron arsenide [J]. Science, 2022, 377 (6604): 437–40.