ТЕПЛОСОПРОТИВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ОБЛАСТИ ИНВЕРСИИ ЗНАКА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

© *Д.К.Палчаев, Ж.Х.Мурлиева, А.Б.Батдалов, М.Э.Мурадханов, И.А.Магомедов*

Дагестанский государственный университет,
367025 Махачкала, Россия
(Поступила в Редакцию 10 мая 1995 г.)

Впервые проведены экспериментальные исследования теплосопротивления W кремния в зависимости от размера образца вблизи температуры (~ 120 K) инверсии знака теплового расширения β. Выше 120 K теплосопротивление всех образцов описывается выражением $W = W_0 + W_{\text{Zh}}\beta T$, где W_0 — остаточное теплосопротивление, W_{Zh} — характеристическое теплосопротивление. Ниже 120 K, когда β отрицательно, $W \to 0$. Причем эта тенденция выражена тем сильнее, чем больше размеры образца. Результаты работы свидетельствуют об определяющей роли β в формировании температурной зависимости фононного теплосопротивления.

Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (β) веществ свидетельствует о чрезвычайно сложном характере изменения ангармонизма колебаний атомов. Известно [1–4] также, что фононное теплосопротивление W^F возникает в результате ангармонизма колебаний. Тем не менее выводы выражений для расчетов W^F основываются, как правило, на двух пренебрегающих этими фактами приближениях [1]. Это модель Дебая, предполагающая независимость объема от температуры, и феноменологическое задание линейности связи между относительным изменением частоты и относительным изменением объема [5,6] $\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\gamma\frac{\Delta V}{V}$, где γ — постоянная Грюнайзена, характеризующая ангармонизм колебаний атомов. Наиболее часто используемое выражение (Лейбфрида и Шлемана) для оценок фононного теплосопротивления кубических кристаллов имеет вид [1–4]

$$W^F_{L\text{-}Sh} = A\,\frac{\gamma^2 V_a T}{C_a M_a n^4 T_D^3 k_B^3}\,J, \tag{1}$$

где A — числовая константа, V_a, M_a и C_a — атомные объем, масса и теплоемкость соответственно, n — параметр решетки, T_D — температура Дебая, k_B — константа Больцмана, J — двойной интеграл, характеризующий рассеяние. Причем последний является функцией только температуры.

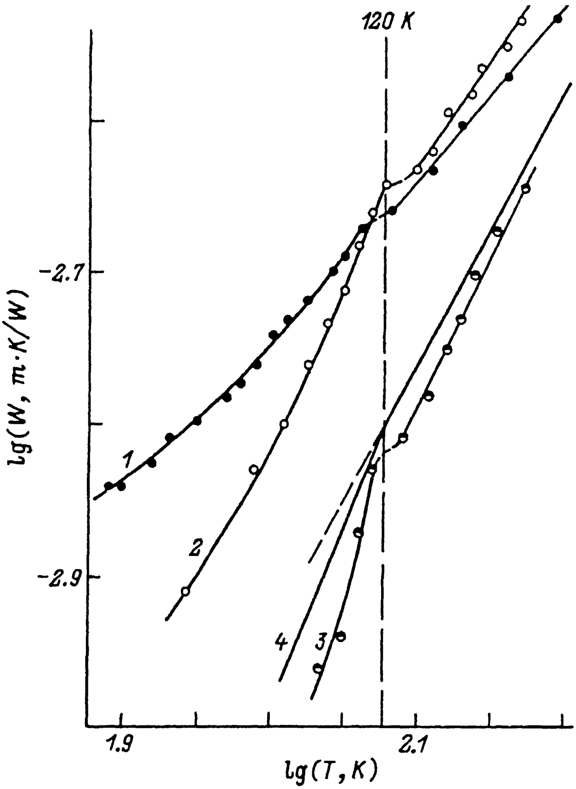
Ангармонизм здесь, как видно, учитывается параметром γ, который входит в гамильтониан возмущения в первой степени. В свою очередь в выражение для вероятности рассеяния гамильтониан возмущения входит в квадрате, поэтому считается, что нет проблем с отрицательным ангармонизмом [1,2]. Действительно, если принять во внимание закон Грюнайзена [6,7] $\gamma = \frac{\beta v^2}{C_p}$, где v — скорость упругих волн в теле, отрицательные значения теплового расширения, наблюдаемые [7] у многих веществ, не должны приводить к отрицательной теплопроводности. Оправдывая этим выражение (1), авторы [1,2] умалчивают о сингулярности W^F согласно (1) при инверсии знака β. Кроме того, максимумы теплопроводности для материалов, имеющих инверсию знака β, должны были наблюдаться в области температур, где $\beta \geqslant 0$, поскольку стремление $W^F \to 0$ предполагает рост длины свободного пробега и возникновение граничного эффекта в соответствии с тем, что имеет место при $T \to 0\,\mathrm{K}$. На практике же максимумы теплопроводности приходятся на область температур, где $\beta < 0$ [8,9].

Неожиданной с точки зрения признанной на сегодняшний день теории оказалась эмпирическая закономерность [10,11]

$$W^F = W_{\mathrm{Zh}} \beta T, \tag{2}$$

где W_{Zh} — характеристическая константа, микроскопическая расшифровка которой дана в работах [12,13]. Здесь в отличие от (1) W^F пропорционально β в первой степени. Существование закономерности (2) не вызывает сомнения, так как она выполняется в пределах суммарной погрешности экспериментального определения W^F и β более чем для 20 веществ с различной структурой и связью между атомами в широкой области температур выше и ниже температуры Дебая (см., например, [10]). Обнаруженная Жузе [14] корреляция $W^F \sim \beta^2$ получена лишь для комнатной температуры, не являющейся физически выделенной. Комнатные температуры для одних упоминаемых им веществ являются температурами выше T_D, а для других ниже, причем в различной степени. Поэтому обнаруженная Жузе связь не сопоставима с (1) и (2).

Ввиду однозначности связи W^F с β вплоть до температур, где сказываются граничные эффекты, нами [15] было высказано предположение о том, что W^F может оказаться равной нулю при $T \neq 0$, если $\beta \leqslant 0$, т. е. о существовании высокотемпературной фононной сверхтеплопроводности. Для проверки этой гипотезы, а также наличия сингулярности, следующей из (1), необходим эксперимент по исследованию температурной зависимости теплосопротивления в окрестности точки инверсии знака β для образцов различного сечения. В качестве объекта исследования был выбран кремний. Инверсия знака β для кремния происходит при $\sim 120\,\mathrm{K}$. Для кремния есть рекомендуемые данные по теплосопротивлению в области температур от 2 K до T_m [16]. Измерения теплосопротивления в интервале температур от 80 до 160 K проводились по методике, описанной в [17]. Образцы кремния представляли собой стержни длиной 25 mm с различными сечениями 0.76×0.85, 1.9×2.0 и 3.76×3.93 mm, вырезанные из монокристаллического кремния полупроводниковой чистоты, легированного фосфором. Градиент температур создавался по длине, совпадающей с направлением выращи-



Политермы теплосопротивления кремния в зависимости от площади сечения образцов S.

S (mm^2): *1* — 0.65, *2* — 3.80, *3* — 14.78; *4* — значения, рекомендуемые в [16].

вания [111]. Разность температур измерялась дифференциальной медь-константановой термопарой. Предельная погрешность измерения при температуре 160 K для всех образцов не превышала $\sim 3\%$.

Результаты наших исследований по теплопроводности λ кремния при 160 K по абсолютной величине отличаются от рекомендуемых в [16] на +7%, −15%, −13% для образцов с сечениями 14.78, 3.80, 0.65 mm^2 соответственно и расходятся значительно больше при низких температурах. Уменьшение сечения, как и ожидалось, уменьшает наклон зависимостей λ от T. Эти зависимости нелинейны и при температуре $\sim$ 120 K, где β меняет знак; явных особенностей, отражающих изменение знака ангармонизма, на них не наблюдается. Однако совершенно по-иному представляются зависимости теплосопротивления W от температуры в двойном логарифмическом масштабе (см. рисунок), на которых четко обозначаются изломы при $\sim$ 120 K. В области температур выше $\sim$ 120 K зависимости близки к линейным с различными угловыми коэффициентами. Последнее свидетельствует о влиянии границ на перенос тепла при температурах, намного превышающих $\sim$ 120 K, чем, видно, в какой-то мере объясняется различие наших данных и обобщенных [16]. Согласно [18], зависимость теплопроводности кремния от размера образцов наблюдается до температуры 300 K и выше. Рекомендуемые данные по теплосопротивлению $\left(\frac{mK}{W}\right)$ кремния [16] в соответствии с (2) хорошо аппроксимируются уравнением

$$W = 1.8 \cdot 10^{-3} + 2.2(\pm 0.2)\beta T \tag{3}$$

в области температур 125–1200 K (при температуре выше 1200 K включается механизм биполярной диффузии), где β — значения объемного коэффициента расширения, рекомендуемые в [7]. Первый член в правой части (3) — остаточное теплосопротивление, а второй описывает зависимость фононного теплосопротивления от температуры. Наши данные описываются аналогичными выражениями

$$W = 1.6 \cdot 10^{-3} + 2.5(\pm 0.5)\beta T, \tag{4}$$

$$W = 2.33 \cdot 10^{-3} + 2.4(\pm 0.3)\beta T, \tag{5}$$

$$W = 2.25 \cdot 10^{-3} + 2.35(\pm 0.35)\beta T \tag{6}$$

для образцов сечениями 14.78, 3.80 и 0.65 mm^2 соответственно. Причем характеристическая константа (2.2 ± 0.2) в (3) укладывается в коридор значений средней характеристической константы из уравнений (4)–(6). В области температур ниже 120 K отношения угловых коэффициентов значительно возрастают и четко прослеживается тенденция стремления W к нулю с увеличением сечения образца. Теплосопротивление образца сечением 33.35 mm^2 уменьшается настолько, что измерить для него W при той же длине нам не удалось. Нелинейность W от T ниже 120 K отражает влияние границ в соответствии с эффектом де Хааса и Бирмаса. Однако инверсия знака теплового расширения приводит к частичной компенсации этого эффекта. Значения W, получаемые при экстраполяции к 120 K от низких температур, примерно равны остаточным теплосопротивлениям в соответствующих уравнениях (4)–(6). На зависимости $\lg W$ от $\lg T$, построенной (см. рисунок) по табличным данным (сглаженным) из [8], которые служили основой для разработки рекомендуемых [16], при 120 K наблюдается перегиб. Однако отсутствие в работе [8] данных в интервале температур 100–125 K не позволило, видимо, выявить эту особенность.

Известно [1,19], что W^F определяется как разность измеренного и остаточного теплосопротивления. Тогда (2) можно представить как

$$W - W_0 = W_{\mathrm{Zh}}\beta T, \tag{7}$$

что подтверждается аппроксимирующими уравнениями (3)–(6). При $\beta = 0$, согласно (7), общее теплосопротивление будет равно остаточному. Остаточное теплосопротивление в свою очередь должно меняться по закону T^{-3}, поскольку условие $W^F \to 0$ означает уменьшение рассеяния фононов на фононах и смену пуазейлевского течения фононов на кнудсеновское [2]. Это довольно сильная зависимость, которая может быть только частично компенсирована правым членом в (7) при $\beta < 0$. В нашем случае для полной компенсации W_0 образца сечением 14.78 mm^2 при 100 K коэффициент β должен быть равен $-6.4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

На самом деле он равен $-0.35 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ Причем эта компенсация будет тем больше, чем больше размеры образца, так как при кнудсеновском течении остаточное теплосопротивление обратно пропорционально диаметру кристалла. Изменение знака W^F в (7) не должно смущать, поскольку инверсия знака β полагает изменение знака в уравнении движения атома при прочих равных условиях. Отрицательная теплопроводность запрещена ввиду неизбежного влияния границ на перенос тепла.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предсказываемые формулами (1) и (2) особенности теплосопротивления в точке инверсии знака β. Эти данные свидетельствуют также об определяющей роли β на формирование температурной зависимости фононного теплосопротивления, что согласуется больше с (2), чем с (1). Более того, формула (2) в отличие от (1) позволяет (хотя бы качественно) интерпретировать наблюдаемую тенденцию стремления W к нулю. Поэтому зависимость $W^F \sim \beta$, установленная эмпирически, видимо, более обоснована, чем $W^F \sim \beta^2$, задаваемая приближением сечения рассеяния в теории. Уравнения (3)–(6) свидетельствуют не только о справедливости закономерности (2), но и о возможности разделения фононного и остаточного теплосопротивления материалов, если для них известна зависимость β от температуры. Кроме того, приведенные результаты указывают на необходимость учета размерного фактора при разработке рекомендуемых данных для материалов с инверсией знака теплового расширения.

Список литературы

[1] Займан Дж. Электроны и фононы. М. (1962). 488 с.
[2] Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М. (1979). 286 с.
[3] Могилевский Б.Н., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М. (1971). 567 с.
[4] Охотин А.С., Пушкарский А.С., Горбачев В.В. Теплофизические свойства полупроводников. М. (1972). 200 с.
[5] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М. (1974). 472 с.
[6] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М. (1975). 382 с.
[7] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М. (1974). 292 с.
[8] Glassenbumer C.I., Slack G.A. Phys. Rev. **134**, *4A*, 1058 (1964).
[9] Slack G.A. J. Phys. Chem. Sol. **34**, 321 (1973).
[10] Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. Деп. в ВИНИТИ рег. № 65-13-В86 от 11.08.1988.
[11] Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. Тр. VIII Всесоюз. конф. по теплофизическим свойствам веществ. Новосибирск. (1989). Ч. 2. С. 152.
[12] Palchaev D.K., Murlieva Zh. H. Phys. Stat. Sol. (b) **176**, k5 (1993).
[13] Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Мурадханов М.Э. Теплопроводность и теплоизоляция. Тр. I Рос. нац. конф. по теплообмену. М. (1994). Т. 10. С. 69–74.
[14] Жузе В.П. ДАН **99**, *5*, 711 (1954).
[15] Палчаев Д.К., Сафаралиев Г.К., Мурлиева Ж.Х. Широкозонные полупроводники. Межвуз. науч. тематич. сб. Махачкала (1988). С. 112–116.
[16] Теплопроводность твердых тел. Справочник / А.С. Охотин М. (1984). 320 с.
[17] Батдалов А.Б. Автореф. канд. дис. Л. (1976). 162 с.
[18] Savvides N., Goldsmid H.I. Phys. Stat. Sol. (a) **21**, *2*, 405 (1974).
[19] Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л. (1972). 160 с.