

# Особенности поведения теплосоппротивления кремния в интервале температур 105–130 К

© Д.К. Палчаев, А.Б. Батдалов\*, Ж.Х. Мурлиева, А.К. Омаров, Ф.Д. Палчаева\*, М.Э. Мурадханов

Дагестанский государственный университет,  
367025 Махачкала, Россия

\* Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
367003 Махачкала, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 3 августа 2000 г.)

Проведены тщательные экспериментальные исследования теплосоппротивления монокристаллического кремния в непосредственной близости от температуры ( $T_i = 121.1$  К) инверсии знака ангармонизма, где фононное теплосоппротивление стремится к нулю. В интервале температур 105–130 К обнаружено аномальное положительное отклонение общего теплосоппротивления ( $W$ ) от регулярной части температурной зависимости с максимумом при 121.1 К. Поведение  $W$  в этом интервале указывает на ограничение длины свободного пробега фононов характерным размером дефектов структуры и на особенности ее температурной зависимости вблизи  $T_i$ . Установлено, что характер температурной зависимости  $W$  выше и ниже  $T_i$  различен. Обращается внимание на существование линейной функциональной связи между общим теплосоппротивлением и изобарной термической деформацией как при положительном, так и отрицательном ангармонизмах колебаний атомов.

Результаты, приведенные в настоящей статье, получены в ходе продолжения экспериментальных исследований температурной зависимости теплосоппротивления кремния при инверсии знака ангармонизма [1]. Тщательные экспериментальные исследования вблизи 121.1 К обеспечили анализ особенностей общего теплосоппротивления ( $W$ ) при положительном и отрицательном ангармонизмах колебаний атомов. Интерес к таким исследованиям вызван тем, что фононное теплосоппротивление ( $W^{\text{ph}}$ ), так же как и коэффициент теплового расширения  $\beta$  (КТР), в отличие от теплоемкости обусловлено исключительно ангармонизмом колебаний атомов. Очевидно, что  $W^{\text{ph}}$  должно равняться нулю при  $\beta = 0$ . Однако явление высокотемпературной фононной сверхтеплопроводности при инверсии знака ангармонизма, подавляемое рассеянием на границах и дефектах кристаллов, до сих пор не изучено.

## 1. Теоретические представления и эмпирические факты

Теория [2–5] рассеяния при ангармонических фонон-фононных взаимодействиях основана на квазигармоническом приближении. Поэтому она лишь качественно интерпретирует зависимость  $W^{\text{ph}} = f(T)$  не только при низких, но и при высоких температурах, когда плотность энергетических состояний фононов стремится к насыщению. Согласно авторам [2,6], предположение о малости возмущающего ангармонического члена в разложении потенциальной энергии взаимодействия атомов, тем более гармоническое приближение [7], не обеспечивают четких представлений о механизме рассеяния фононов. Этим же объясняется отсутствие обсуждения очевидной сингулярности поведения  $W^{\text{ph}}$  при инверсии знака ангармонизма. Инверсия знака ангармонизма, помимо

кремния, характерна почти для всех рыхлоупакованных ковалентных веществ. Для этих веществ наблюдаются особенности теплосоппротивления при соответствующих температурах в виде перегиба на зависимости  $W = f(T)$  [8]. Аномальное поведение фононной теплопроводности в области температур, включающих  $T_i$ , недавно [9] обнаружено в германии.

Параметром ангармоничности колебаний служит коэффициент Грюнайзена

$$\text{Gr} = \beta \frac{v^2}{c_p}, \quad (1)$$

здесь  $\beta$  — коэффициент объемного расширения,  $v$  — скорость звука,  $c_p$  — теплоемкость. Поскольку все выражения для расчета фононного теплосоппротивления [2,3,10]

$$W \sim \frac{\text{Gr}^2 T}{M_a a T_D^3}$$

включают квадрат параметра Gr, то считается, что нет проблем и с отрицательным теплосоппротивлением. Однако при прочих равных условиях  $W^{\text{ph}}$  должно быть сингулярно при  $\text{Gr} = 0$ . Более того, коэффициент Грюнайзена с температурой изменяется в пределах  $\sim 10\%$  и не отражает наблюдаемого на практике нарастания теплосоппротивления на несколько порядков. Температурная зависимость  $W^{\text{ph}}$  в соответствующих выражениях задается двойным интегралом рассеяния, определяемым в рамках гармонического приближения, и теплоемкостью.

При экспериментальных исследованиях рассматриваемых объектов авторы (см. [8]), как правило, не приводят данных по теплосоппротивлению в непосредственной близости от температуры инверсии знака ангармонизма  $T_i$ . В работе [1] впервые показано, что аномальное отклонение от регулярной части температурной зависимости  $W$  проявляется тем больше, чем меньше вклад от рассеяния

фононов на границах. Обращается также [1] внимание на однозначную связь теплосопrotivления с изобарной тепловой деформацией в виде

$$W = W_0 + W_{Zh}\beta T, \quad (2)$$

проиллюстрированную более чем для двадцати веществ, в том числе и кремния, во всей области положительного ангармонизма. Здесь  $W_0$  — остаточное теплосопrotivление, определяемое рассеянием фононов на статических дефектах,  $W_{Zh}$  — характеристическое фоннное теплосопrotivление,  $\beta T = (dV/dT)_p T/V$ . Эти эмпирические факты потребовали переключения внимания с коэффициента Грюнайзена, как ответственного за ангармонизм, на двойной интеграл рассеяния при анализе теоретических выражений для  $W^{ph}$ .

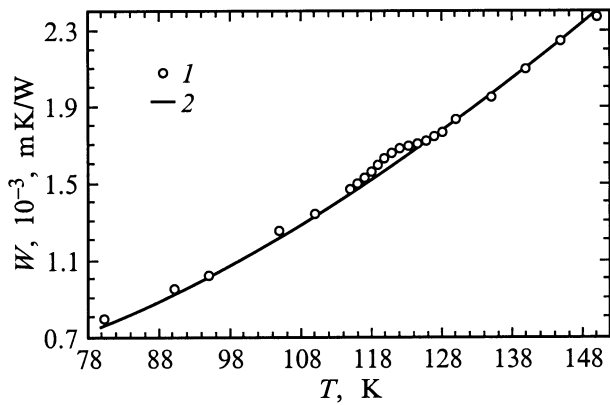
## 2. Методика эксперимента

Исследования теплосопrotivления кремния проводились абсолютным стационарным и квазистационарным методами в интервале 80–150 К. Рабочие части образцов представляли собой стержни длиной  $\sim 25$  мм и сечениями  $3.76 \times 3.93$  и  $5.82 \times 5.73$  мм, вырезанные из одного куска монокристаллического кремния (КЭФ) полупроводниковой чистоты, легированного фосфором ( $\rho = 10 \Omega \cdot m$ ). Монокристалл выращен методом Чохральского (г. Подольск), плотность дислокаций не более  $10^6 \text{ см}^{-3}$ . На одном торце образцы имели отростки диаметром  $\sim 2.5$  и длиной  $\sim 5$  мм. Этим отростком образец через цанговое устройство крепился к стержню, который в свою очередь приводился в контакт с термостатирующей жидкостью. Градиент температуры создавался вдоль направления выращивания  $\langle 111 \rangle$  образцов. Помимо основного (градиентного) нагревателя измерительная ячейка была снабжена фоновым нагревателем на термостатируемом стержне для повышения средней температуры. Градиент температуры, создаваемый мощностью основного нагревателя, оценивался с учетом суперпозиции полей. Разность температур на рабочем участке образца измерялась дифференциальной медь-константановой термопарой. Средняя температура рабочей части образца оценивалась по формуле  $T_r = T + (T_2 - T_1)/2$ , где  $T_2 - T_1$  — показание дифференциальной термопары при температуре  $T$ . Температура  $T$  определялась абсолютной медь-константановой термопарой, закрепленной на уровне нижнего спая дифференциальной термопары с противоположной стороны образца. Головки дифференциальной и абсолютной термопар припаивались к серебряным контактам, полученным путем вжигания серебряной пасты. Диаметр и толщина слоя каждого из контактов не превышала 0.5 и 0.01 мм соответственно. Давление газа в ячейке в процессе измерений поддерживалось на уровне не выше 0.1 Ра. Проблема учета потерь тепла с основного нагревателя и прочих параметров, обуславливающих предельную суммарную погрешность

измерений, решалась путем привязки данных, полученных на образце сечением  $14.78 \text{ mm}^2$  к справочным [3] (эталон абсолютной величины). За основу рекомендуемых в [3] величин были взяты результаты работы [11] (погрешность которых составляла  $\pm 5\%$ ) для образца примерно такого же сечения ( $\sim 15 \text{ mm}^2$ ). Поскольку нас интересовал характер поведения  $W = f(T)$  вблизи  $T_i$  привязка осуществлялась при температурах 100 и 150 К, т.е. за областью аномального отклонения зависимости  $W = f(T)$ . Исследования образца сечением  $33.95 \text{ mm}^2$  проводились в тех же условиях. С целью лучшего разрешения особенностей поведения  $W = f(T)$  в окрестности  $T_i$  образец сечением  $33.95 \text{ mm}^2$  исследовался в квазистационарном режиме, обеспечивающем изменение температуры термостатирующего раствора спирт-жидкий азот со скоростью ниже  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ K/s}$  при постоянной мощности основного нагревателя без включения фонового. В результате многократных измерений было установлено, что хорошая воспроизводимость данных наблюдалась до значений скорости дрейфа температуры —  $4 \cdot 10^{-4} \text{ K/s}$ . Значения градиента температуры на образце и температуры термостатирующей жидкости определялись через каждые  $\sim 0.1 \text{ K}$ . Чувствительность к изменению теплосопrotivления с повышением температуры в квазистационарном режиме ограничивалась величиной дисперсии градиента температуры, не превышающей  $\pm 0.2\%$ . Это ограничение было связано с пределом чувствительности компаратора Р3003. Линейность временной термограммы термостатируемой жидкости в исследуемом интервале температур избавляла от необходимости введения соответствующих поправок к градиенту температуры на образце. В стационарном режиме из-за необходимости оценки градиента, создаваемого фоновым нагревателем, разброс данных был значительно выше ( $\pm 0.7\%$ ). Измерения в стационарном режиме были необходимы для того, чтобы исследовать зависимость  $W = f(T)$  вблизи  $T_i$  как при нагревании, так и при охлаждении.

## 3. Результаты и их обсуждение

Различие теплосопrotivлений двух образцов кремния с сечениями  $14.78$  и  $33.95 \text{ mm}^2$  не превышало  $\sim 2\%$ . Видимо, влияние границ на абсолютные значения теплосопrotivления, наблюдаемое в [1], для образцов с сечениями более  $15 \text{ mm}^2$  существенно снижается с увеличением сечения. На рис. 1 приведены усредненные значения теплосопrotivления по двум образцам, полученного в режимах нагревания и охлаждения. Дисперсия данных по  $W$ , ограничивающая чувствительность измерения этого параметра, составляет  $\pm 0.7\%$ . Максимумы теплосопrotivлений образцов различных размеров наблюдались при одной и той же температуре 121.1 К.



**Рис. 1.** Температурная зависимость общего теплосопrotивления кремния (1 — усредненные данные для образцов двух сечений: 14.78 и 33.95 mm<sup>2</sup>; 2 — данные [8]).

Общее теплосопrotивление определяется вкладами различных механизмов рассеяния

$$W = W_d + W_b + W^{ph}, \quad (3)$$

где  $W_b$  и  $W_d$  — теплосопrotивления за счет рассеяния фононов на границах и дефектах соответственно. Температурный ход регулярной части  $W$  от  $T$  обоих образцов в основном определяется третьим слагаемым в (3), а расхождения по абсолютной величине обусловлены вторым слагаемым, так как  $W_d$  для них одинаково. Оценка  $\Delta W$  при  $T_i$  по формуле

$$\Delta W = \frac{K}{c_p \gamma v} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2} \right), \quad (4)$$

где  $\gamma$  — плотность,  $s_1$  и  $s_2$  — толщины образцов, подтверждает незначительность этой разницы ( $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  mK/W) при  $T_i$  по сравнению с абсолютной величиной  $W_i$  ( $1.65 \cdot 10^{-3}$  mK/W). Числовая константа  $K$  определялась по значению граничного теплосопrotивления и размеру образца кремния, для которого имелись рекомендуемые данные.

Теоретическое выражение для фононного теплосопrotивления по Лейбфриду–Шлеману [2,3] представляется как

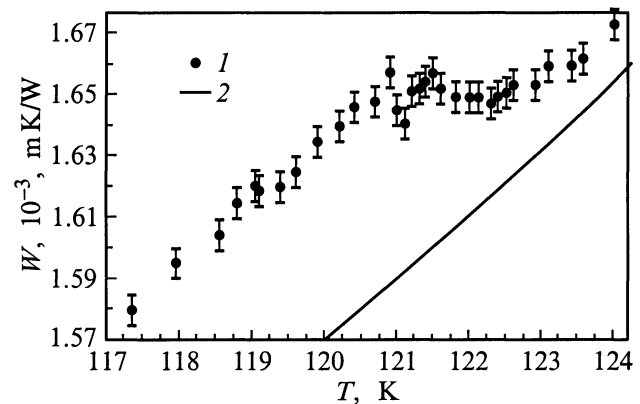
$$W^{ph} = A \frac{Gr^2 V_a T}{C_a M_a a^4 T_D^3} \iint \dots dS dq, \quad (5)$$

где  $A$  — числовая константа,  $V_a$ ,  $M_a$ ,  $C_a$  — атомные объем, масса и теплоемкость соответственно,  $a$  — параметр решетки,  $T_D$  — температура Дебая,  $S$  — поверхность, на которой лежат разрешенные законом сохранения энергии значения волнового вектора. Значения  $Gr^2$  для кремния при температурах выше 200 и ниже 80 K, рассчитанные по (1) с использованием приведенных в [12–14] данных по  $b$ ,  $\beta$  и  $c_p$ , примерно равны  $1.5 \cdot 10^{-2}$  и уменьшаются до 0 при 121.1 K. Такое поведение  $Gr^2$ , согласно (3) и (5), должно было бы обусловить минимум общего теплосопrotивления при 121.1 K. Прямо

противоположное поведение  $W = f(T)$  свидетельствует об определяющей роли  $W_d$  и его температурной зависимости в (3), конкурирующей с температурной зависимостью  $W^{ph}$ . В монокристаллах кремния почти всегда имеются дефекты в виде дислокационных петель (свирли) [15]. Они представляют собой спиральную, диаметром  $D > 10^{-6}$  m, систему полос (подобную водовороту), вытянутых вдоль направления роста. Картина, создаваемая такими дефектами, наблюдалась на торце слитка кремния, из которого был вырезан исследуемый образец. Границы свирлей представляют искажения решетки с локальными флуктуациями массы. Дефект в виде ядра дислокации предполагает дефицит массы, а приближение к  $T_i$  сопровождается увеличением силовых констант. В таких случаях [2,3] длина свободного пробега фононов должна превышать характерное расстояние  $D \approx 10^{-6}$  m между дефектными областями. Значение  $l \approx 10^{-5}$  m, оцененное по максимальному значению  $W$ , удовлетворяет условию рэлеевского рассеяния, которое имеет место при длинах волн, больших, чем диаметр дефекта, в  $2\pi$  раз. Достоверность этой интерпретации подтверждается тем, что искажения решетки в ядре дислокации простираются примерно на одно–два межатомных расстояния ( $a$ ). Преимущественная длина тепловых волн при этих температурах имеет размер порядка  $(2a)T_D/T$  [10], где  $T_D/T$  для кремния примерно равно  $2\pi$ .

Рассеяние фононов полем напряжений, создаваемым дислокацией, обычно [2,10] превышает рассеяние на ядре, как на точечном дефекте. Однако в рассматриваемом случае оно мало из-за стремления параметра  $Gr$  к нулю при  $T \rightarrow 121.1$  K, и обнаруженный эффект не связан с рассеянием полем напряжений.

Выше и ниже  $T_i = 121.1$  K увеличивается роль вклада  $W^{ph}$  в общее теплосопrotивление. На рис. 2 приведены данные по  $W$  для образца сечением 33.35 mm<sup>2</sup> в непосредственной близости от  $T_i$ , где длина свободного пробега фононов, стремящаяся к бесконечности, ограничивается размерами дефектов. Вид зависимости



**Рис. 2.** Температурная зависимость общего теплосопrotивления кремния (1 — наши данные для образца сечением 33.95 mm<sup>2</sup>; 2 — данные [8]).

$W = f(T)$  в окрестности температуры  $T_i$  определяется только соответствующим изменением градиента температуры на образце при постоянной мощности нагревателя, поскольку термограмма, снятая по показаниям абсолютной термодомы в этой области температур, строго линейна. Поведение  $W = f(T)$  выше и ниже  $T_i$  (рис. 2) свидетельствует об отличии механизмов рассеяния фононов на дефектах при положительном и отрицательном ангармонизмах колебаний атомов. Наблюдаемый в области положительного ангармонизма минимум  $W$  (при 122.2 К) не противоречит известным положениям теории рассеяния. Выше 121.1 К общее теплосопrotivление несколько снижается из-за стремления  $W^{\text{ph}}$  к нулю при  $T \rightarrow T_i$ , так как сингулярность функции  $W^{\text{ph}} = f(T)$  подавляет зависимость  $W_d$  от  $T$  при рассеянии фононов на дислокациях. Механизм рассеяния при отрицательном ангармонизме, когда знак силы квазиупругой связи в уравнении движения атомов в среднем по всем атомам меняется [16] на противоположный, пока не установлен. Этот вопрос требует дополнительных теоретических исследований для установления особенностей поверхностей, на которых лежат разрешенные законом сохранения энергии значения волновых векторов при положительном и отрицательном ангармонизмах.

Анализ показал, что справочные данные  $W$  для Si [8] как при положительном от  $T_i$  до 1200 К, так и отрицательном от 80 К<sup>1</sup> до  $T_i$  ангармонизмах, аппроксимируются выражениями вида (2) с коэффициентами корреляции ( $r$ ), близкими к единице,

$$W = 2.03 \cdot 10^{-3} + 2.11\beta T \quad (r = 0.998) \quad T > T_i, \quad (6)$$

$$W = 1.63 \cdot 10^{-3} + 5.04\beta T \quad (r = 0.991) \quad T < T_i. \quad (7)$$

Линейная функциональная связь между теплосопrotivлением и изобарной тепловой деформацией выше и ниже соответствующих  $T_i$  существует и для других веществ, например для InSb [8]

$$W = 6.03 \cdot 10^{-3} + 10.55\beta T \quad (r = 0.999) \quad T > T_i, \quad (8)$$

$$W = 5.84 \cdot 10^{-3} + 26.13\beta T \quad (r = 0.993) \quad T < T_i. \quad (9)$$

Значения угловых коэффициентов в (6)–(9) (характеристические теплосопrotivления), как показано в [17], определяются характеристическими силами межатомного взаимодействия. При инверсии знака ангармонизма эти силы, согласно (6)–(9), изменяются скачком, что указывает на различие энергетических спектров фононов выше и ниже  $T_i$ . Поскольку первое слагаемое в этих выражениях определяется вкладом  $W_0 = W_d + W_b$ , а второе —  $W^{\text{ph}}$ , то есть основание полагать, что изменение сечения рассеяния фононов на фононах при положительном и отрицательном ангармонизмах колебаний атомов однозначно определяется изменением значений изобарной термической деформации.

<sup>1</sup> При температуре  $\sim 80$  К отрицательные значения  $\beta$  достигают максимума по абсолютной величине.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1) Аномальное поведение теплосопrotivления кремния в интервале температур 105–130 К обусловлено конкуренцией механизма фонон-фононного рассеяния и механизма рассеяния фононов на дефектах, включающего, кроме прочего, эффект рэлеевского рассеяния.

2) Вблизи  $T_i$  с ростом сечения образца более существенным оказывается рассеяние фононов на дефектах, чем на границах.

3) В кремнии при переходе от положительного к отрицательному ангармонизму колебаний атомов и обратно характеристическая сила межатомного взаимодействия изменяется скачком. Такое поведение  $W$ , очевидно, свойственно всем веществам, у которых наблюдается инверсия знака ангармонизма.

## Список литературы

- [1] Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, А.Б. Батдалов, М.Э. Мурадханов, И.А. Магомедов. ФТТ **38**, 3, 684 (1996).
- [2] Дж. Зейман. Электроны и фононы. Мир, М. (1962). 488 с.
- [3] Б.Н. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. Наука, М. (1971). 536 с.
- [4] В.А. Гуревич. Кинетика фононных систем. Наука, М. (1980). 400 с.
- [5] А.П. Жернов. ФТТ **41**, 7, 1185 (1999).
- [6] Р. Пайерлс. Сюрпризы в теоретической физике. Наука, М. (1988). 175 с.
- [7] Н.Н. Сирота. Докл. АН СССР **318**, 6, 1380 (1991).
- [8] А.С. Охотин, Р.П. Боровикова, Т.В. Нечаева, А.С. Пушкарский. Теплопроводность твердых тел: Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 321 с.
- [9] В.И. Ожогин, А.В. Инюшкин, А.Н. Талденков, А.В. Тихомиров, Г.Э. Попов, Ю. Хиллер, К. Ито. Письма в ЖЭТФ **63**, 6, 463 (1996).
- [10] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с.
- [11] С.И. Glassenbrenner, G.A. Slack. Phys. Rev. **134**, 4A, 1058 (1964).
- [12] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 291 с.
- [13] И.Г. Кожевников, П.А. Новицкий. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Машиностроение, М. (1982). 327 с.
- [14] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули металлов и неметаллов. Наук. думка, Киев (1982). 286 с.
- [15] А. Зеегер, Х. Фель, В. Франк. В сб.: Точечные дефекты в твердых телах. МИР, М. (1979). 379 с.
- [16] С.Н. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, К.Н. Мо. Phys. Rev. **B43**, 6, 5024 (1991).
- [17] D.K. Palchaev, Zh.N. Murlieva, Phys. Stat. Sol. (b) **176**, K5 (1993).