

19,03

# Теплопроводность монокристаллов изотопно-обогащенного германия $^{70}\text{Ge}$ , $^{72}\text{Ge}$ , $^{74}\text{Ge}$ в интервале 80–310 К

© А.М. Гибин<sup>1</sup>, Н.В. Абросимов<sup>2</sup>, А.Д. Буланов<sup>1</sup>, В.А. Гавва<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, Россия<sup>2</sup> Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ), 12489, Berlin, Germany

E-mail: gibin@ihps-nnov.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2023 г.

Принята к публикации 20 апреля 2023 г.

В интервале температур 80–310 К проведены измерения температурной зависимости теплопроводности  $\kappa(T)$  монокристаллов изотопно-обогащенного германия  $^{70}\text{Ge}$  (99.926%),  $^{72}\text{Ge}$  (99.980%),  $^{74}\text{Ge}$  (99.921%). В исследованной области температур теплопроводность определяется ангармоническими процессами рассеяния фононов, экспериментально наблюдается уменьшение величины теплопроводности с увеличением массы изотопа германия.

**Ключевые слова:** теплопроводность, изотопы германия, монокристалл, изотопное обогащение, изотопный эффект, тепловое сопротивление.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56167.65

## 1. Введение

Изменение изотопного состава химического элемента приводит к изменению физических свойств твердого тела, которые могут быть обусловлены как степенью изотопического беспорядка кристаллической решетки, так и изменением массы изотопа. Теплопроводность  $\kappa(T)$  неметаллических кристаллов сильно зависит от их изотопной композиции: при изменении изотопного состава сильно меняется степень изотопического беспорядка кристаллической решетки, характеризующая параметром

$$g_2 = \sum_i c_i [(M_i - M_{av})/M_{av}]^2,$$

где  $M_i$  и  $c_i$  — масса и концентрация  $i$ -го изотопа,  $M_{av}$  — средняя атомная масса. В большинстве экспериментальных работ, посвященных исследованию теплопроводности изотопно-модифицированных кристаллов, изучался именно такой эффект — зависимость теплопроводности от степени изотопического беспорядка. Это работы по изучению теплопроводности изотопно-обогащенных алмаза [1–3], кремния-28 [4–7], германия [8–10]. Практически нет работ по изучению зависимости  $\kappa(T)$  от массы изотопа в случае, когда изотопический беспорядок не играет заметной роли. Это обусловлено тем, что массы изотопов одного химического элемента отличаются незначительно, и изотопические эффекты, связанные с изменением массы, невелики, что требует проведения высокоточных измерений теплопроводности. Измерение зависимости теплопроводности от средней массы изотопа при условии незначительной роли рассеяния

фононов на изотопическом беспорядке позволяет провести корректное сравнение теории с экспериментом, поскольку изменениями упругих констант и постоянной решетки с массой изотопа можно пренебречь в первом приближении [11]. В [12] измерена теплопроводность высокообогащенного  $^{29}\text{Si}$  (99.919%) и проведено сравнение с теплопроводностью  $^{28}\text{Si}$ . Показано, что для кремния с изотопным обогащением выше 99.9% при низких и высоких температурах теплопроводность зависит от средней массы изотопов и не зависит от изотопического беспорядка.

Впервые изучение изотопного эффекта в теплопроводности германия было проведено в [8]: в интервале 2–300 К измерена теплопроводность образца  $^{74}\text{Ge}$  (с обогащением 95.8%). В [9] в интервале 2–300 К была измерена теплопроводность образцов  $^{70}\text{Ge}$  с обогащением по основному изотопу 99.99% и 96.3%. В [10], кроме измеренных в [9] образцов  $^{70}\text{Ge}$ , приведены результаты измерений теплопроводности  $^{76}\text{Ge}$  (с обогащением 86%) и изотопически модифицированного образца  $^{70/76}\text{Ge}$  с содержанием 43%  $^{70}\text{Ge}$  и 48%  $^{76}\text{Ge}$ .

В настоящей работе в интервале 80–310 К проведены измерения теплопроводности монокристаллов изотопно-чистого германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  с обогащением более 99.9% по основному изотопу.

## 2. Эксперимент

Высокочистые монокристаллы изотопно-обогащенного германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  были получены по методике, описанной в работах [13,14]. Монокристаллы были выращены методом Чохральского. Содер-

Таблица 1. Изотопный состав образцов германия

| Образец | Содержание изотопа, at.% |                 |         |                |         | $M_{av}$ , a.m.u. | $g_2 \cdot 10^5$ |
|---------|--------------------------|-----------------|---------|----------------|---------|-------------------|------------------|
|         | 70                       | 72              | 73      | 74             | 76      |                   |                  |
| Ge-70   | <b>99.9260</b>           | 0.0067          | 0.00007 | 0.06722        | 0.00001 | 69.92707          | 0.225            |
| Ge-72   | 0.00011                  | <b>99.97983</b> | 0.01565 | 0.00435        | 0.00006 | 71.92232          | 0.0067           |
| Ge-74   | 0.0051                   | 0.0077          | 0.0617  | <b>99.9207</b> | 0.0048  | 73.92030          | 0.035            |
| Ge-nat* | 20.52                    | 27.45           | 7.76    | 36.52          | 7.75    | 72.63             | 58.7             |

Примечание. \* Для изотопного состава природного германия Ge-nat использованы данные [15].

жание примесей в образцах не превышало предела обнаружения масс-спектрометрического метода анализа ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  wt.%). Исключение составляла примесь кремния, содержание которой в кристаллах германия —  $2 \cdot 10^{-5}$  wt.%. Изотопный состав исследованных образцов германия приведен в табл. 1. Удельное сопротивление монокристаллов германия составляло 45–50  $\Omega\text{cm}$  при комнатной температуре. Из исходных монокристаллов были вырезаны образцы для измерений в виде прямоугольных параллелепипедов с одинаковыми размерами:  $4 \times 4 \times 40$  mm. Образцы были вырезаны вдоль оси роста: длинное ребро параллелепипеда направлено вдоль кристаллографической оси [100], а боковые грани параллельны плоскостям [100]. Боковые стороны образца шлифовали с использованием корундового абразива с размером частиц около 20  $\mu\text{m}$ .

Как видно из табл. 1, значения параметров изотопического беспорядка  $g_2$  для монокристаллов изотопно-обогащенного германия, применявшихся для измерений, отличаются довольно сильно. Но, как было установлено при измерениях теплопроводности различных образцов изотопно-обогащенного кремния в [4–7], при обогащении по изотопу  $^{28}\text{Si}$  более 99.8% в области температур 80–300 K экспериментально значимого отличия не наблюдается, и отличие в величине теплопроводности определяется, в основном, массой изотопа [12]. В [9] было отмечено, что при комнатной температуре теплопроводность образцов  $^{70}\text{Ge}$  с обогащением 99.99% и 96.3% совпадают в пределах погрешности измерений (2%). Таким образом, в нашем случае различие в теплопроводности монокристаллов изотопно-обогащенного германия будет определяться только различием масс изотопов. Остаточные изотопические примеси в измеренных нами высокообогащенных образцах  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  при температуре выше 80 K не могут вносить экспериментально заметного вклада в рассеяние фононов.

Теплопроводность измеряли методом стационарного продольного теплового потока, используя два термометра сопротивления (платиновые термометры PT111 фирмы LakeShore Cryotronics, Inc.) и один нагреватель (толстоленочный резистор номиналом 620  $\Omega$ ) [4]. Термометры механически крепились к образцу с помощью ножей из бериллиевой бронзы, а нагреватель приклеи-

вался к торцу образца с помощью тонкого слоя клея. Противоположный конец образца на длине около 5 mm зажимался в медном хладопроводе. Расстояние между точками крепления термометров было 23–26 mm. Измерения проводились в высоком вакууме, для уменьшения погрешности, обусловленной тепловыми потерями за счет излучения, вокруг образца устанавливался радиационный экран. Систематическая погрешность абсолютной величины теплопроводности была около 2% при комнатной температуре и не более 4% в области 90–200 K.

### 3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по теплопроводности  $\kappa(T)$  образцов изотопно-обогащенного германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  во всем исследованном диапазоне температур показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, во всем исследованном диапазоне температур для образцов изотопно-обогащенного германия наблюдается уменьшение теплопроводности образцов германия с увеличением массы изотопа. При температуре 90 K теплопроводность  $^{70}\text{Ge}$  выше тепло-

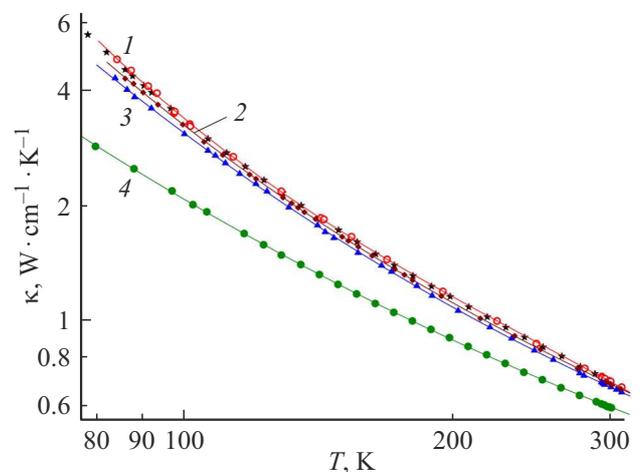
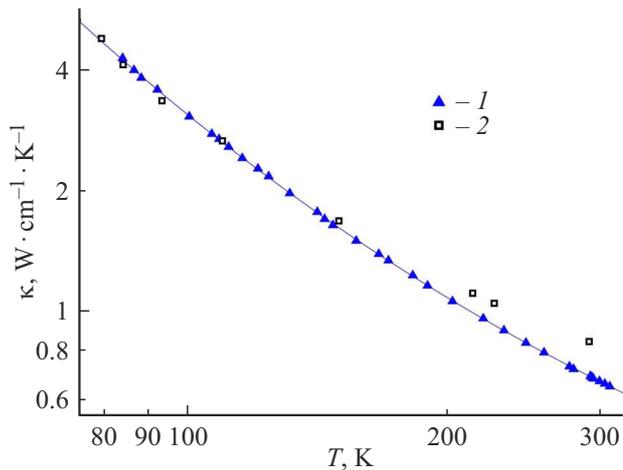


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  образцов изотопно-обогащенного германия  $^{70}\text{Ge}$  (1),  $^{72}\text{Ge}$  (2),  $^{74}\text{Ge}$  (3) и германия природного изотопного состава (4); звездочки — данные [9] для  $^{70}\text{Ge}$  (99.99%).

**Таблица 2.** Значения теплопроводности изотопно-обогащенного германия и сравнение с данными для германия природного изотопного состава

| T, К | Ge-nat<br>$\kappa_{nat}$ ,<br>W/cm · К | Ge-70                       |                            | Ge-72                       |                            | Ge-74                       |                            |
|------|--|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
|      |  | $\kappa_{70}$ ,<br>W/cm · К | $\kappa_{70}/\kappa_{nat}$ | $\kappa_{72}$ ,<br>W/cm · К | $\kappa_{72}/\kappa_{nat}$ | $\kappa_{74}$ ,<br>W/cm · К | $\kappa_{74}/\kappa_{nat}$ |
| 90   | 2.43                                   | 4.16                        | 1.71                       | 3.95                        | 1.63                       | 3.76                        | 1.55                       |
| 300  | 0.598                                  | 0.700                       | 1.17                       | 0.687                       | 1.15                       | 0.673                       | 1.13                       |

**Рис. 2.** Температурная зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  образцов изотопно обогащенного германия  $^{74}\text{Ge}$ : 1 — данные настоящей работы, 2 — данные [8].

проводности  $^{72}\text{Ge}$  на 5% и  $^{74}\text{Ge}$  на 10%. С увеличением температуры различие уменьшается и при комнатной температуре составляет 2% между величиной теплопроводности образцов  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{72}\text{Ge}$  и 4% между  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ . На рис. 1 также приведены данные [9] для образца  $^{70}\text{Ge}$  с обогащением 99.99%. Наблюдается хорошее согласие полученных нами данных для теплопроводности  $^{70}\text{Ge}$  с данными [9]: различие во всем температурном интервале не превышает погрешности измерений.

Увеличение теплопроводности изотопно-обогащенного германия по сравнению с теплопроводностью германия природного изотопного состава (кривая 4) связано со значительным уменьшением изотопического беспорядка (коэффициент  $g_2$  в табл. 1). В табл. 2 приведены значения теплопроводности  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ , полученные при температурах 90 К и 300 К, в сравнении с данными для германия природного изотопного состава.

На рис. 2 представлено сравнение наших данных для теплопроводности  $^{74}\text{Ge}$  с данными работы [8] для  $^{74}\text{Ge}$  с обогащением 95.8%. В интервале 90–150 К наблюдается удовлетворительное согласие с данными [8]. Выше 150 К с ростом температуры различие увеличивается, что наиболее вероятно связано с тепловыми потерями за счет излучения при измерениях в [8], которые могут быть обусловлены формой образца германия.

Согласно теории Лейбфрида–Шлемана [16], в области высоких температур (порядка температуры Дебая  $\Theta_D$ , которая для германия равна 374 К [17]) теплопроводность кристалла, обусловленная ангармоническими фонон-фононными процессами с перебросом, определяется формулой

$$\kappa(T) = A \cdot (M_{av} V_0^{1/3} \Theta_D^3) / (\gamma^2 T), \quad (1)$$

где  $A$  — численная константа, не зависящая от средней массы  $M_{av}$  атомов в кристалле,  $V_0$  — атомный объем,  $\gamma$  — параметр Грюнайзена, характеризующий степень ангармонизма кристаллической решетки. Из приведенной формулы (с учетом того, что  $\Theta_D \propto M_{av}^{-1/2}$ ) следует, что теплопроводность зависит от массы атома как  $M_{av}^{-1/2}$ . Для кристаллов германия с атомными массами 70, 72 и 74 отношение величин теплопроводности при высоких температурах должно составлять  $\kappa(^{70}\text{Ge})/\kappa(^{72}\text{Ge}) = (72/70)^{1/2} = 1.014$  и  $\kappa(^{70}\text{Ge})/\kappa(^{74}\text{Ge}) = (74/70)^{1/2} = 1.028$ . Наши экспериментальные данные показывают, что отношение теплопроводности Ge-70 к Ge-72 при комнатной температуре равно 1.02, а отношение теплопроводности Ge-70 к Ge-74 — 1.04. С учетом систематической погрешности измерений (2%) полученные экспериментальные данные не противоречат теоретической оценке изотопного эффекта. Более низкие по сравнению с экспериментом значения теплопроводности при расчете по формуле (1) можно объяснить также тем, что экспериментальные данные получены при температуре 300 К — ниже, чем температура Дебая.

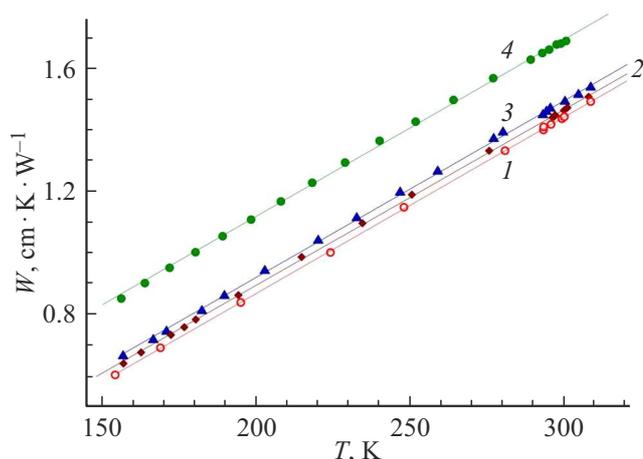
При температурах, близких к  $\Theta_D$ , теплосоппротивление кристаллической решетки германия  $W$  (величина, обратная теплопроводности) можно представить в виде суммы [18]:

$$W = 1/\kappa(T) = W_3 + W_4 + W_{iso}, \quad (2)$$

где первое слагаемое отображает трехфононное ангармоническое рассеяние, второе — четырехфононное рассеяние, а третье — тепловое изотопическое сопротивление  $W_{iso}$ , которое обусловлено изотопическим беспорядком в кристаллах и определяется формулой [19]:

$$W_{iso} = 4\pi^2 \cdot g_2 \cdot V_0 \cdot \Theta_D / h\nu^2, \quad (3)$$

где  $\nu$  — средняя скорость фононов. При высоких температурах (вблизи  $\Theta_D$ )  $W_{iso}$  не зависит от температуры.



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплового сопротивления образцов германия  $^{70}\text{Ge}$  (1),  $^{72}\text{Ge}$  (2),  $^{74}\text{Ge}$  (3) и германия природного изотопного состава (4).

Для природного германия теоретически рассчитанная величина  $W_{iso} = 0.20 \text{ cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ . В [20] для температурной зависимости теплового сопротивления природного германия в области температур  $0.5\Theta_D < T < 1.6\Theta_D$  предложено выражение ( $\text{cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ):

$$W(T) = 3.95 \cdot 10^{-3}T + 3.38 \cdot 10^{-6}T^2 + 0.17, \quad (4)$$

т.е.  $W_{iso} = 0.17 \text{ cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ . Из экспериментальных данных для  $^{70}\text{Ge}$  и природного германия, полученных в [9,10], рассчитано, что при 300 К величина  $W_{iso}$  составляет  $0.26 \text{ cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  [21].

На рис. 3 представлена температурная зависимость теплового сопротивления образцов германия, исследованных нами, в сравнении с данными для природного германия. Как видно из рисунка, температурная зависимость теплового сопротивления для всех образцов германия в диапазоне  $160\text{--}310 \text{ K}$  ( $0.4\Theta_D < T < 0.8\Theta_D$ ) близка к линейной, а сами зависимости в этом диапазоне практически параллельны. Разница в тепловом сопротивлении изотопно-обогащенных образцов по сравнению с природным германием составляет  $0.25 \text{ cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  для  $^{70}\text{Ge}$ ,  $0.22 \text{ cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  для  $^{72}\text{Ge}$  и  $0.20 \text{ cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  для  $^{74}\text{Ge}$  и сохраняется постоянной от 170 до 300 К. Эта разница в тепловом сопротивлении соответствует величине  $W_{iso}$ . Таким образом на основании полученных нами экспериментальных данных величина изотопического сопротивления природного германия  $W_{iso} = 0.22 \pm 0.03 \text{ cm} \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ . Это значение удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанной величиной [19] и экспериментальными данными [9,10,20].

#### 4. Заключение

Экспериментальные данные, полученные в результате измерений теплопроводности монокристаллов изотопно-чистого германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  показывают, что для

германия с изотопным обогащением выше 99.9% теплопроводность в области  $80\text{--}310 \text{ K}$  зависит от средней массы изотопов. Величина теплопроводности уменьшается с увеличением массы изотопа. Выводы теории фонной теплопроводности о зависимости величины  $\kappa(T)$  от массы, возникающей из-за того, что средняя скорость фононов обратно пропорциональна квадратному корню из средней массы атомов решетки, согласуются с полученными экспериментальными результатами.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИХВВ РАН, тема FFSR-2022-0003.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleischer, L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, R.W. Pryor. *Phys. Rev. B* **42**, 2, 1104 (1990).
- [2] L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 24, 3764 (1993).
- [3] J.R. Olson, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, A. Zoltan, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. *Phys. Rev. B* **47**, 22, 14850 (1993).
- [4] А.В. Гусев, А.М. Гибин, О.Н. Морозкин, В.А. Гавва, А.В. Митин. *Неорган. материалы* **38**, 11, 1305 (2002).
- [5] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, A.M. Gibin, A.V. Gusev, H.-J. Pohl. *Phys. Status Solidi C* **1**, 11, 2995 (2004).
- [6] R.K. Kremer, K. Graf, M. Cardona, G.G. Devyatikh, A.V. Gusev, A.M. Gibin, A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, H.-J. Pohl. *Solid State Commun.* **131**, 8, 499 (2005).
- [7] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Riemann, N.V. Abrosimov, H.-J. Pohl, P. Becker. *J. Appl. Phys.* **123**, 9, 095112 (2018).
- [8] T.H. Geballe, G.W. Hull. *Phys. Rev.* **110**, 3, 773 (1958).
- [9] В.И. Ожогин, А.В. Инюшкин, А.Н. Талденков, А.В. Тихомиров, Г.Э. Попов, Ю. Халлер, К. Ито. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 6, 463 (1996).
- [10] M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A.P. Zhernov, A.V. Inyushkin, A. Taldenkov, V.I. Ozhogin, K.M. Itoh, E.E. Haller. *Phys. Rev. B* **56**, 15, 9431 (1997).
- [11] А.П. Жернов, А.В. Инюшкин. *УФН* **171**, 8, 827 (2001).
- [12] А.В. Инюшкин, А.Н. Талденков, А.В. Гусев, А.М. Гибин, В.А. Гавва, Е.А. Козырев. *ФТТ* **55**, 1, 202 (2013).
- [13] M.F. Churbanov, V.A. Gavva, A.D. Bulanov, N.V. Abrosimov, E.A. Kozыrev, I.A. Andryushchenko, V.A. Lipskii, S.A. Adamchik, O.Yu. Troshin, A.Yu. Lashkov, A.V. Gusev. *Cryst. Res. Technol.* **52**, 4, 1700026. (2017).
- [14] В.А. Гавва, О.Ю. Трошин, С.А. Адамчик, А.Ю. Лашков, Н.В. Абросимов, А.М. Гибин, П.А. Отопкова, А.Ю. Созин, А.Д. Буланов. *Неорган. материалы* **58**, 3, 258 (2022).

- [15] J. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N.E. Holden, J. Irrgeher, R.D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska. *Pure Appl. Chem.* **88**, 3, 293 (2016).
- [16] G. Leibfried, E. Schlömann. *Nach Ges.Wiss. Goettingen Math. Phys. K1, IIa*, 4, 7193 (1954).
- [17] P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison. *Phil. Mag.* **4**, 39, 273 (1959).
- [18] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников*. Наука, М. (1972). С. 396.
- [19] V. Ambegaokar. *Phys. Rev.* **114**, 2, 488 (1959).
- [20] C.J. Glassbrenner, G.A. Slack. *Phys. Rev.* **134**, 4A, A1058 (1964).
- [21] А.В. Инюшкин. *Неорган. материалы* **38**, 5, 527 (2002)

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*