

19

Теплопроводность моноизотопного монокристаллического ^{29}Si в интервале температур 2.4–410 К

© А.В. Инюшкин¹, А.Н. Талденков¹, А.В. Гусев², А.М. Гибин², В.А. Гавва², Е.А. Козырев²

¹ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: Inyushkin_AV@rrcki.ru

(Поступила в Редакцию 6 июня 2012 г.)

В интервале температур 2.4–410 К проведены измерения температурной зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ монокристалла кремния, высокообогащенного по изотопу ^{29}Si (99.919%). При низких температурах ($T < 6$ К) в режиме граничного рассеяния фононов теплопроводность кристалла ^{29}Si выше, чем кристалла ^{28}Si (99.983%). В области высоких температур, где теплопроводность определяется ангармоническими процессами рассеяния фононов, величина теплопроводности ^{29}Si ниже, чем в случае ^{28}Si . Выводы теории фононной теплопроводности о массовой зависимости величины $\kappa(T)$ согласуются с экспериментальными результатами.

1. Введение

Варьирование изотопного состава химического элемента приводит к изменению физических свойств твердого тела [1–3], которые обусловлены в основном изменением массы изотопа. Такие отличительные свойства изотопов, как ядерный магнитный момент, сечение рассеяния нейтронов, спектр ядерных состояний, не влияют заметным образом на статические и динамические свойства решетки и на большинство кинетических явлений. Поскольку массы изотопов одного химического элемента отличаются незначительно (для большинства элементов от единиц примерно до десяти процентов), как правило, изотопические эффекты (изменение свойства при изменении изотопного состава) невелики. Однако имеются исключения, например сильная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ неметаллических кристаллов от их изотопной композиции, если при изменении изотопного состава сильно меняется степень изотопического беспорядка кристаллической решетки, характеризуемая 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. При этом относительное изменение средней массы M_{av} атома может быть небольшим или даже нулевым. Наличие изотопического беспорядка в решетке кристалла приводит к рассеянию фононов, которое при низких температурах (вблизи максимума теплопроводности) может оказаться доминирующим процессом и вызвать тем самым значительное уменьшение теплопроводности: для некоторых кристаллов, например Ge и Si, более чем на порядок величины. В подавляющем большинстве экспериментальных работ, посвященных исследованию теплопроводности изотопно-модифицированных кристаллов, изучался именно такой эффект — зависимость теплопроводности от степени изотопического беспорядка [2]. И практически нет работ по изучению другого изотопического эффекта — зависимости $\kappa(T)$ от массы

изотопа в случае, когда изотопический беспорядок не играет заметной роли. Это обусловлено как малой доступностью изотопно-модифицированных кристаллов из-за дороговизны изотопов, так и низкой величиной самого эффекта. Последнее требует проведения высокоточных измерений теплопроводности, что является достаточно трудной экспериментальной задачей. Обратим внимание на тот факт, что проблема зависимости фононной теплопроводности от средней атомной массы имеет достаточно долгую историю. Так, более 50 лет тому назад Иоффе нашел, что для полупроводников IV группы (C, Si, Ge) при комнатной температуре теплопроводность падает с массой почти как $M_{av}^{-1/2}$ в согласии с предсказанием теории для случая, когда упругость и постоянная решетки не зависят от массы [4,5]. Измерение зависимости теплопроводности от средней массы изотопа при условии незначительной роли рассеяния фононов на изотопическом беспорядке позволяет провести гораздо более корректное сравнение теории с экспериментом, поскольку изменениями упругих констант и постоянной решетки с массой изотопа в первом приближении можно пренебречь [1].

В последние годы наблюдается значительный прогресс в выращивании высокочистых монокристаллов кремния с разным изотопным составом. Этот прогресс обусловлен в первую очередь реализацией международного проекта Авогадро, в рамках которого изготовлен монокристалл чистого моноизотопного кремния ^{28}Si (99.993%) с целью точного определения числа Авогадро для метрологических нужд [6–8]. Технологии и методики, развитые в рамках этого проекта, были усовершенствованы и применены для получения монокристаллов кремния с разными изотопными композициями [9], которые использовались в настоящей работе. Целью работы было исследование изотопического эффекта в теплопро-

Параметры исследованных образцов

Образец	Изотопный состав, %			M_{av} , а.м.у.	$M_{av}/M(\text{Si28})$	$g_2, 10^{-6}$	Сечение, mm	Длина, mm
	^{28}Si	^{29}Si	^{31}Si					
Si28	99.983	0.014	0.003	27.9771	1	0.32	2.00×3.12	20.5
Si-nat	92.2	4.7	3.1	28.0855	1.0039	200	2.00×3.12	20.5
Si29	0.026	99.919	0.055	28.9768	1.0357	0.96	2.50×2.50	21.5

водности кристаллов кремния, вызванного изменением средней массы атомов Si. Для этого выполнены точные измерения теплопроводности образцов кремния со средней массой около 28 и 29 а.м.у. в широком диапазоне температур, что позволило исследовать эффект в условиях доминирования разных процессов рассеяния фононов: граничного рассеяния при низких температурах и фонон-фононного при высоких температурах.

2. Эксперимент

Высокоочищенный монокристалл кремния, обогащенный по изотопу ^{29}Si , был выращен методом бестигельной зонной плавки [9]. Концентрация примесей углерода и кислорода не превышала $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, кристалл обладал p -типом проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 100\text{--}200 \Omega \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. Из исходного монокристалла был вырезан образец Si29 в виде прямоугольного параллелепипеда с почти квадратным сечением ($2.63 \times 2.64 \text{ mm}$). Длина образца была 21.5 mm, его длинное ребро направлено вдоль кристаллографической оси [100], а боковые грани параллельны плоскостям {100}. Для обеспечения диффузного характера отражения фононов от поверхности боковые стороны образца шлифовались с использованием корундового абразива с размером частиц около $14 \mu\text{m}$. С каждой боковой стороны шлифованием был снят слой толщиной $65\text{--}70 \mu\text{m}$. Окончательные размеры сечения образца составляли $2.50 \times 2.50 \text{ mm}$, при этом вариации поперечного размера не превышали $10 \mu\text{m}$. Можно ожидать, что толщина нарушенного слоя кремния вблизи поверхности образцов составляет порядка $10 \mu\text{m}$ [10].

Ранее мы исследовали теплопроводность высокообогащенного по легкому изотопу ^{28}Si (далее образец Si28) монокристалла кремния и кремния природного изотопного состава $^{\text{nat}}\text{Si}$ (далее образец Si-nat) [11]. Образцы Si28 и Si-nat имели форму прямоугольных стержней, причем площадь их поперечного сечения и ориентация были такими же, как и для образца Si29. Концентрация C и O в них была менее $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\rho \approx 50 \Omega \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. Финальная обработка поверхности этих образцов также проводилась шлифованием корундовым порошком с размером частиц около $14 \mu\text{m}$. Изотопный состав и геометрические размеры всех образцов приведены в таблице.

Параметр изотопического беспорядка g_2 , как видно из таблицы, для образца Si29 примерно в 200 раз меньше,

чем для Si-nat, но в 3 раза больше, чем для Si28. Средняя масса образца Si29 на 3.6% больше, чем масса образца Si28.

Теплопроводность измеряли методом стационарного продольного теплового потока, используя два термометра сопротивления (полупроводниковые термометры Cernox 1050 SD фирмы LakeShore Cryotronics, Inc.) и один нагреватель (толстопленочный резистор номиналом 820Ω). Термометры механически крепились к образцу, а нагреватель приклеивался к свободному торцу образца с помощью клея GE7031. Противоположный конец образца на длине около 4 mm зажимался в медном хладопроводе. Расстояние между точками крепления термометров было 11.6 mm, при этом „холодный“ термометр T1, расположенный вблизи хладопровода, отстоял от торца образца на 7.7 mm. Погрешность в определении расстояния между термометрами составляет $\pm 0.1 \text{ mm}$. Измерения проводились в вакууме, причем при высоких температурах (выше 90 K) вокруг образца устанавливался многослойный радиационный экран для уменьшения систематической погрешности, обусловленной тепловыми потерями образца за счет теплообмена излучением.

Разность температур ΔT , вызванная протеканием теплового потока от нагревателя через образец к хладопроводу, определялась в два этапа: при выключенном (первый этап) и включенном (второй этап) нагревателе измерялись показания термометров T1 и T2, закрепленных на образце. С помощью терморегулятора температура в точке крепления термометра T1 удерживалась на постоянном значении при включенном и выключенном нагревателе. В результате разность температур, обусловленная протеканием теплового потока, равна разности показаний только одного термометра T2, полученных при включенном и выключенном нагревателе. Разность температур ΔT была небольшой (не превышала 1% от установленной температуры T образца). Систематическую погрешность абсолютной величины теплопроводности мы оцениваем не выше 2%. Однако при сравнении данных для разных образцов, полученных с помощью одной методики, воспроизводимые систематические ошибки (например, неучтенные тепловые потери, ошибки калировки термометров) вычитаются и не влияют на полученные результаты.

Для проверки достоверности экспериментальных данных были проведены независимые измерения теплопроводности в ИХВВ РАН (Нижний Новгород). Измерения теплопроводности в интервале 90–300 K осу-

ществлялись аналогичным методом [12], для измерений температуры использовались платиновые термометры сопротивления фирмы LakeShore Cryotronics, Inc. Систематическая погрешность измерений теплопроводности составляла 2% в интервале 100–300 К и увеличивалась до 4% ниже 100 К.

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по теплопроводности $\kappa(T)$ монокристалла Si29 во всем исследованном интервале температур показаны на рис. 1, а высокотем-

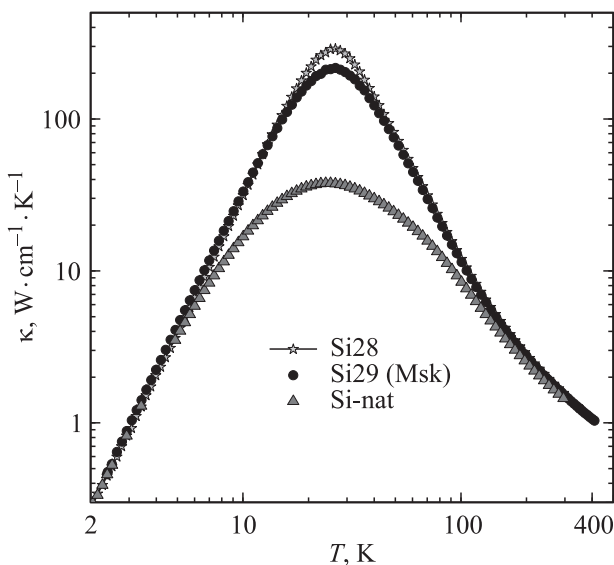


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ кремния с разным изотопным составом вдоль кристаллографической оси [100].

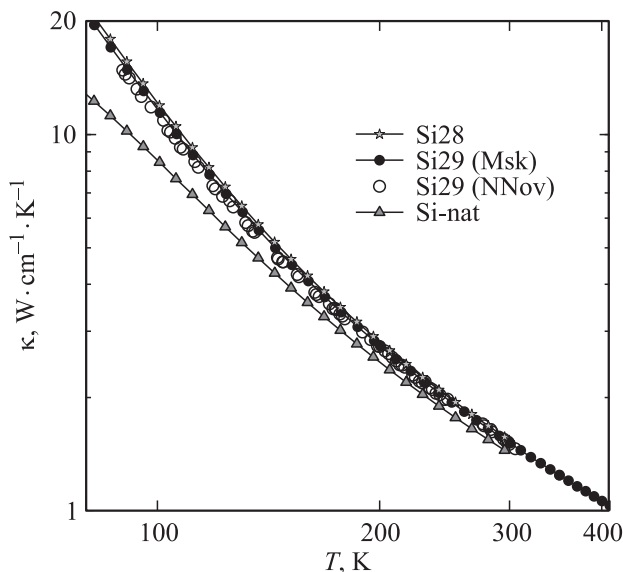


Рис. 2. Зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ образцов кремния от температуры в области 80–410 К.

пературная часть измерений представлена на рис. 2. Для сравнения на этих рисунках приведены данные по теплопроводности Si28 и кремния природного изотопного состава. Экспериментальные данные для образцов Si29, полученные в Нижнем Новгороде (NNov) и Москве (Msk), совпадают в пределах погрешности измерений. При комнатной температуре расхождение данных составляет менее 0.5%, но увеличивается с понижением температуры и достигает примерно 4% при 90 К.

Согласно теории Лейбфрида–Шлемана [13], в области высоких температур (порядка температуры Дебая Θ_D , которая равна 641 К для Si28 и 629 К для Si29 [14]) теплопроводность кристалла, обусловленная ангармоническими фонон-фононными процессами с перебросом, определяется формулой

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

где A — константа, не зависящая от средней массы M_{av} атомов кристалла, V_0 — атомный объем, γ — параметр Грюнрайзена, характеризующий степень ангармонизма кристаллической решетки. Из приведенной формулы (с учетом зависимости $\Theta_D \sim M_{av}^{-1/2}$ следует, что теплопроводность зависит от массы атома решетки как $M_{av}^{-1/2}$. Для кристаллов кремния с атомными массами 28 и 29 отношение величин теплопроводности при высоких температурах должно составлять $\kappa(\text{Si28})/\kappa(\text{Si29}) = (29/28)^{1/2} = 1.018$. Наши экспериментальные данные показывают, что отношение теплопроводностей Si28 и Si29 при комнатной температуре равно 1.016. Таким образом, с учетом систематической погрешности измерений ($< 2\%$) эти экспериментальные данные не противоречат теоретической оценке эффекта. Отметим также, что в рассматриваемых кристаллах Si28 и Si29 остаточные изотопические примеси не вносят заметного вклада в рассеяние фононов при температурах выше комнатной. Этот вывод следует из того экспериментального факта, что в кремнии с природным изотопным составом, для которого параметр изотопического беспорядка в 200 раз больше, чем в кристалле Si29, рассеяние фононов на изотопах понижает теплопроводность лишь на $\sim 10 \pm 2\%$ при комнатной температуре [11].

В области низких температур реализуется граничный режим рассеяния фононов, и теплопроводность кристалла может быть представлена в виде известной формулы газокINETической теории

$$\kappa = 1/3 C v l_C, \quad (2)$$

где C — объемная теплоемкость, v — скорость звука, а l_C — (казимирова) длина свободного пробега фононов [12], зависящая только от геометрических размеров образца. Поскольку при низких температурах (для кремния ниже 9 К [14]) теплоемкость $C \sim (T/\Theta_D)^3 \sim M_{av}^{3/2}$ и $v \sim M_{av}^{-1/2}$, то теплопроводность линейно зависит от массы атома, т.е. кристалл Si29 „тяжелого“ изотопа должен иметь более высокую теплопроводность: примерно

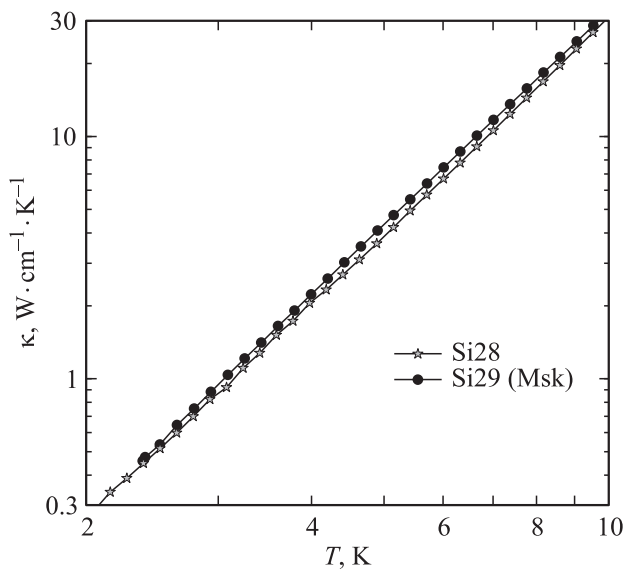


Рис. 3. Теплопроводность $\kappa(T)$ образцов кремния как функция температуры в интервале от 2 до 10 К.

на 3.6% больше, чем кристалл Si28, при равных размерах образцов (см. таблицу).

Низкотемпературные данные для исследованных образцов представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, $\kappa(T)$ для образцов Si28 и Si29 имеет близкую к кубической температурную зависимость при $T < 6$ К. Аппроксимируя экспериментальные данные зависимостью aT^3 , находим, что параметр a имеет следующие значения в единицах $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$ (в скобках указано стандартное отклонение):

$$3.18(0.06) \cdot 10^{-2} \text{ для Si28,}$$

$$3.47(0.04) \cdot 10^{-2} \text{ для Si29.}$$

Для корректного проведения сравнения значений теплопроводности образцов с разными геометрическими размерами необходимо внести поправки, зависящие от геометрии образца. Во-первых, необходимо учесть конечную длину образцов. Известно, что теплопроводность образца конечной длины меньше, чем теплопроводность бесконечно длинного образца [15]. Согласно результатам [16], относительное уменьшение теплопроводности образца с квадратным сечением (со стороной d) и конечной длиной в первом приближении равно $1.72(d/L)$, где L — тепловая длина, на которой установлен градиент температуры, $L = 16.5$ и 17.5 mm для образцов Si28 и Si29. Во-вторых, при постоянной площади поперечного сечения в форме прямоугольника со сторонами d_1 и d_2 наивысшую теплопроводность имеет образец с квадратным сечением [17]. Относительное уменьшение теплопроводности определяется отношением длин сторон d_1/d_2 . Для образца Si28 это уменьшение составляет около 1.2%. С учетом этих факторов значения параметра a_∞ для бесконечно длинных образцов с квадратным сечением 2.5×2.5 mm

составляют $4.31 \cdot 10^{-2}$ и $4.55 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$ для образцов Si28 и Si29 соответственно. Отсюда находим, что скорректированное экспериментальное значение теплопроводности для кристалла Si29 на 5.6% выше, чем для кристалла Si28. Наличие непосредственно под поверхностью образцов сильно дефектного слоя кремния, включающего сеть микротрещин, дислокаций и полей напряжений, с теплопроводностью, которая очевидно значительно ниже, чем у бездефектного кремния, приводит к уменьшению измеренной теплопроводности по сравнению с истинной величиной. Дефектный слой возникает в результате резки кристалла алмазной дисковой пилой и шлифования образцов абразивным порошком. При одинаковой толщине дефектного слоя (порядка $10 \mu\text{m}$) относительное уменьшение теплопроводности для образцов с квадратным и прямоугольным сечениями одинаковое и составляет примерно 1.6%. Однако есть основания полагать, что образец Si28 имел заниженную (на несколько процентов) теплопроводность. Возможно, это обусловлено большей толщиной нарушенного слоя (из-за более грубого режима резки этого образца) либо небольшой разориентацией (на $3-4^\circ$) оси образца относительно кристаллографической оси [100]. Известно, что именно в этом направлении теплопроводность кремния имеет максимальное значение в режиме граничного рассеяния из-за эффекта фоновой фокусировки, а в направлении [110] теплопроводность на 40% ниже [17]. С учетом этих эффектов можно заключить, что теоретическое предсказание величины изотопического эффекта совпадает с экспериментальным результатом в пределах погрешности измерений.

В максимуме теплопроводность образца Si29 примерно на 24% ниже теплопроводности Si28: величина максимума для Si29 равна $214 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (при 26.2 К), а для образца Si28 — $288 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (при 26.1 К), хотя параметр изотопического беспорядка g_2 в первом больше примерно в 3 раза. Поскольку скорость изотопического рассеяния прямо пропорциональна не только параметру g_2 , но и кубу обратной скорости звука (v^{-3}), скорость рассеяния оказывается пропорциональной $M_{\text{av}}^{3/2}$. Полагая, что для качественных оценок фоновой теплопроводности может быть использована формула (2) кинетической теории, а отношение величин теплоемкости Si28 и Si29 пропорционально $M_{\text{av}}^{3/2}$, ($C(\text{Si29}) = 0.297 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C(\text{Si28}) = 0.282 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [14]), находим, что теплопроводность обратно пропорциональна массе атома и параметру g_2 . Отсюда ясно, что увеличение M_{av} практически не сказывается на теплопроводности образца Si29 в области максимума по сравнению с образцом Si28 и изменение теплопроводности связано в основном с изменением g_2 .

Относительно небольшое уменьшение максимума теплопроводности образца Si29 при трехкратном увеличении параметра g_2 указывает на то, что не только изотопический фактор, но и другие процессы рассея-

ния фононов вносят значительный вклад в ограничение теплопроводности максимума. Такими процессами являются рассеяние на границах образца и трехфононные процессы рассеяния, которые очень слабо зависят от средней массы атома и не зависят от степени изотопического беспорядка в решетке.

4. Заключение

Экспериментальные данные, полученные в результате измерений теплопроводности монокристаллов кремния Si28 и Si29, показывают, 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. При низких температурах ($T < 6$ К) в теплопроводности реализуется режим граничного рассеяния фононов и теплопроводность кристалла Si29 выше, чем кристалла Si28, что связано с более высокой теплоемкостью Si29. В области высоких температур (вблизи комнатной температуры) теплопроводность определяется ангармоническими фонон-фононными процессами и наблюдается обратная ситуация: величина теплопроводности „тяжелого“ кремния Si29 немного ниже, чем „легкого“ Si28. Выводы теории фононной теплопроводности о массовой зависимости величины $\kappa(T)$, возникающей из-за того, что средняя скорость фононов обратно пропорциональна квадратному корню из средней массы атомов решетки, согласуются с полученными экспериментальными результатами.

Список литературы

- [1] А.П. Жернов, А.В. Инюшкин. УФН **171**, 827 (2001).
- [2] А.П. Жернов, А.В. Инюшкин. УФН **172**, 573 (2002).
- [3] M. Cardona, M.L.W. Thewalt. Rev. Mod. Phys. **77**, 1173 (2005).
- [4] А.Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1960). С. 91.
- [5] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. Наука, М. (1972). С. 224.
- [6] P. Becker, D. Schiel, H.-J. Pohl, A.K. Kaliteevski, O.N. Godisov, M.F. Churbanov, G.G. Devyatykh, A.V. Gusev, A.D. Bulanov, S.A. Adamchik, V.A. Gavva, I.D. Kovalev, N.V. Abrosimov, B. Hallmann-Seiffert, H. Riemann, S. Valkiers, P. Taylor, P. DeBievre, E.M. Dianov. Meas. Sci. Technol. **17**, 1854 (2006).
- [7] Г.Г. Девятых, А.Д. Буланов, А.В. Гусев, И.Д. Ковалев, В.А. Крылов, А.М. Потапов, П.Г. Сенников, С.А. Адамчик, В.А. Гавва, А.П. Котков, М.Ф. Чурбанов, Е.М. Дианов, А.К. Калитеевский, О.Н. Годисов, Х.-Й. Поль, П. Беккер, Х. Рима, Н.В. Абросимов. ДАН **421**, 61 (2008).
- [8] P. Becker, H.-J. Pohl, H. Riemann, N. Abrosimov. Phys. Status Solidi A **207**, 49 (2010).
- [9] А.В. Гусев, В.А. Гавва, Е.А. Козырев, А.М. Потапов, В.Г. Плотниченко. Неорган. материалы **47**, 773 (2011).
- [10] H. Lundt, M. Kerstan, A. Huber, P.O. Hahn. In: Subsurface damage of abraded silicon wafers. Proc. of 7th Int. Symp. on silicon materials science and technology / Eds. H.R. Huff, W. Bergholz, K. Sumino. The Electrochemical Society, Pennington, N.J. (1994). V. 94-10, P. 218.
- [11] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, A.M. Gibin, A.V. Gusev, H.-J. Pohl. Phys. Status Solidi C **1**, 2995 (2004).
- [12] А.В. Гусев, А.М. Гибин, О.Н. Морозкин, В.А. Гавва, А.В. Митин. Неорган. материалы **38**, 1305 (2002).
- [13] G. Leibfried, E. Schlömann. Wärmleitung in elektrisch isolierenden Kristallen. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. Math. Phys. Klasse **IIa**, **4**, 7193 (1954); Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. Наука, М. (1972). С. 72.
- [14] A.M. Gibin, G.G. Devyatykh, A.V. Gusev, R.K. Kremer, M. Cardona, H.-J. Pohl. Solid State Commun. **133**, 569 (2005).
- [15] R. Berman, F.E. Simon, J.M. Ziman. Proc. R. Soc. London A **220**, 171 (1953); R. Berman, E.L. Foster, J.M. Ziman. Proc. R. Soc. London A **231**, 130 (1955).
- [16] И.И.Кулеев, И.Г. Кулеев, С.М. Бахарев, А.В. Инюшкин. ФТТ **55**, **1**, 24 (2013).
- [17] A.K. McCurdy, H.J. Maris, C. Elbaum. Phys. Rev. B **2**, 4077 (1970).