

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

*В.И.Ожогин, А.В.Инюшкин, А.Н.Талденков, А.В.Тихомиров, Г.Э.Попов,
Ю.Халлер*¹), К.Ито*^{1),2})*

*Институт молекулярной физики,
Российский научный центр "Курчатовский Институт"
123182 Москва, Россия*

**Калифорнийский Университет в Беркли и Национальная Лаборатория им. Лоуренса в
Беркли
Беркли, 94720 Калифорния, США*

Поступила в редакцию 26 февраля 1996 г.

Экспериментально исследована теплопроводность химически, структурно и изотопически высокочистых монокристаллов германия в диапазоне температур от 2 до 300 К. Найдено, что величина теплопроводности ^{70}Ge , обогащенного до 99,99%, в максимуме превышает в 8 раз теплопроводность германия природного изотопического состава.

PACS 77.84.-s

Изотопический беспорядок существенно уменьшает теплопроводность $K(T)$ диэлектрических монокристаллов, если они достаточно чисты химически и совершенны структурно. Этот эффект был предсказан Померанчуком [1] в 1942 г. Влияние изотопов на теплопроводность обычных (неквантовых) кристаллов изучалось экспериментально для Ge [2], LiF [3] и в последние годы для синтетического алмаза [4]. Теплопроводность обогащенного до 99,99% по ^{12}C алмаза на 50% выше, чем теплопроводность алмаза природного, в котором содержание ^{12}C составляет 98,9%, и при комнатной температуре оказалась самой высокой из всех известных материалов.

Джебол и Халл [2] нашли, что теплопроводность обогащенного до 96% ^{74}Ge в максимуме примерно в 3 раза больше, чем Ge с природным изотопическим составом. Это увеличение теплопроводности качественно согласуется с теорией [5], хотя оказалось значительно меньше ожидавшегося 15-кратного увеличения, рассчитанного исходя из 15-кратного уменьшения среднего квадрата отклонения в массе изотопов. В [2] высказано предположение, что расхождение теории и эксперимента вызвано наличием в Ge ветви акустических фононов с сильной дисперсией, особенно для направлений [001] и [111]. Для этой ветви фононные моды вблизи границы зоны Бриллюэна имеют низкую энергию, и трехфононные процессы рассеяния без сохранения квазиимпульса остаются важным каналом теплового сопротивления до температур ниже, чем $\Theta_D/10$ ($\Theta_D = 375$ К – температура Дебая для Ge). Позже Каллауэй [6] получил хорошее согласие между своей моделью теплопроводности и экспериментальными данными работы [2], за исключением области температур вблизи максимума теплопроводности.

¹)E.Haller, K.Itoh

²)Нынешний адрес: Dept. of Instr. Eng., Keio University, Yokohama, 223 Japan.

В связи со значительным прогрессом центробежного метода разделения изотопов, методики выращивания высококачественных монокристаллов германия и измерительной техники нам представилось интересным проведение прецизионных измерений температурной зависимости теплопроводности самых совершенных кристаллов германия с различным изотопическим составом с целью прояснения роли сильной акустической дисперсии в процессах рассеяния фононов. Отметим, что германий имеет сильную дисперсию поперечных акустических фононов.

Относительно недавно в Институте молекулярной физики РНЦ "Курчатовский Институт" с использованием центробежного метода разделения изотопов был получен изотоп ^{70}Ge с обогащением 99,99%. В Лаборатории им. Лоуренса в Беркли была проведена тонкая химическая очистка поликристаллического ^{70}Ge методом многократной (33) зонной плавки. Химически чистый ^{70}Ge был использован в качестве исходного материала для выращивания методом Чохральского монокристаллов двух ориентаций: с кристаллической осью [001] и [111] вдоль оси стержня. Измерения холловской проводимости показали, что суммарная концентрация электрически активных химических примесей не превышает $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Согласно данным масс-спектрометрии, содержание изотопа ^{70}Ge в полученных монокристаллах составило не менее 99,99%.

Теплопроводность монокристаллов германия измерялась методом стационарного осевого потока тепла с использованием двух термометров и одного нагревателя. Один из термометров был углеродный резистивный термометр ТСУ-2, а второй – тонкопленочный полупроводниковый. Тонкопленочный термометр калибровался относительно ТСУ-2 в процессе каждого опыта. Термометр ТСУ-2 был прокалиброван в шкале МТШ-90 относительно стандартного железо-родиевого термометра из ВНИИФТРИ. Абсолютная точность измерений теплопроводности была лучше 2% в диапазоне температур от 2 до 300 К.

Образцы в форме параллелепипедов были вырезаны из монокристаллов германия. Длинное ребро образца и тепловой поток были ориентированы вдоль направления [100], а боковые грани были параллельны плоскостям {100}. Образцы шлифовали с помощью алмазного порошка (средний размер частиц около 30 мкм) – для того чтобы обеспечить диффузное рассеяние фононов на поверхности образцов. Изотопический состав образцов, их размеры и параметр g изотопического разупорядочения (см. ниже формулу (2)) приведены в таблице.

Параметры исследованных образцов

Образец	^{70}Ge %	^{72}Ge %	^{73}Ge %	^{74}Ge %	^{76}Ge %	g	Размеры, мм
^{nat}Ge	20.5	27.4	7.8	36.5	7.8	$5.87 \cdot 10^{-4}$	$2.515 \times 2.525 \times 40$
$^{70}\text{Ge}96$	96.3	2.1	0.1	1.2	0.3	$7.57 \cdot 10^{-5}$	$2.50 \times 2.50 \times 40$
$^{70}\text{Ge}99$	≥ 99.99	≤ 0.01	—	—	—	$8.16 \cdot 10^{-8}$	$2.48 \times 2.47 \times 29$

Температурные зависимости теплопроводности трех образцов германия (с природным изотопическим составом и обогащенных до 96,3% и 99,99% по изотопу ^{70}Ge) представлены на рис.1. Величина теплопроводности изотопически чистого германия ^{70}Ge (99,99%) в максимуме при температуре 15 К

составляет около 110 Вт/см·К, что примерно в 8,1 раза выше, чем теплопроводность германия природного изотопического состава. Отсюда следует, что в природном германии при температурах вблизи максимума теплопроводности тепловое сопротивление определяется практически полностью (на 85%) рассеянием фононов на изотопах.

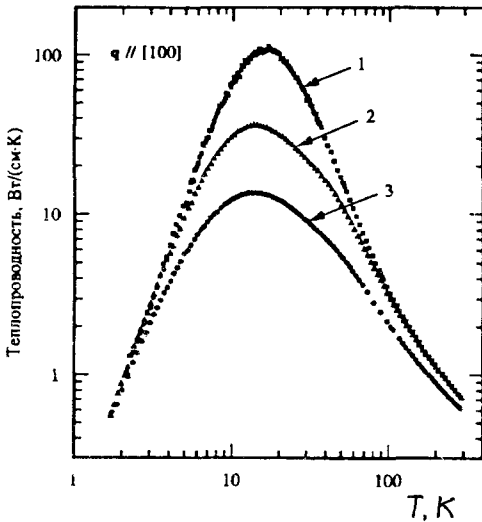


Рис.1. Температурные зависимости теплопроводности вдоль направления [100] монокристаллов германия с различным изотопическим составом: 1 – 99,99% ^{70}Ge ; 2 – 96,3% ^{70}Ge ; 3 – природный Ge

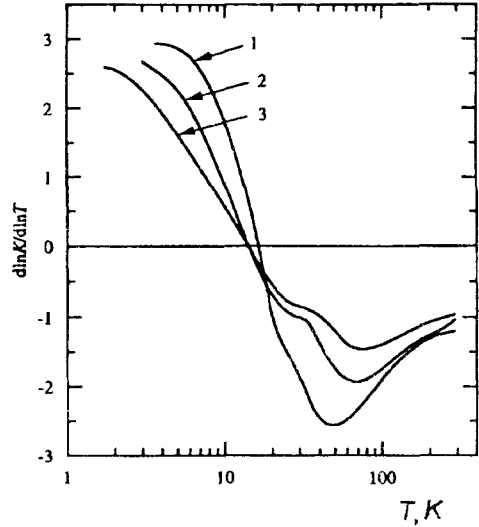


Рис.2. Температурные зависимости дважды логарифмической производной теплопроводности ($d \ln K / d \ln T$) для исследованных образцов: 1 – 99,99% ^{70}Ge ; 2 – 96,3% ^{70}Ge ; 3 – природный Ge.

При низких температурах (ниже 4 К) теплопроводность изотопически чистого ^{70}Ge (99,99%) близко следует закону T^3 , характерному для теплопереноса в режиме диффузного граничного рассеяния. Это свидетельствует о том, что длина пробега тепловых фононов сравнима с поперечными размерами образца. В изотопически разупорядоченных образцах $K(T)$ меняется слабее, чем T^3 , что обусловлено значительным вкладом изотопического рассеяния вплоть до самых низких температур.

В области температур выше максимума роль изотопического рассеяния уменьшается на фоне роста трехфононных процессов релаксации, которые приводят к зависимости вида $K(T) \propto T^{-1}$ при приближении к Θ_D . При комнатной температуре теплопроводность ^{70}Ge (99,99%) на 20% выше, чем природного германия, и в пределах экспериментальной погрешности совпадает с теплопроводностью обогащенного до 96,3% ^{70}Ge .

Скорость рассеяния фононов на изотопах в изотопически разупорядоченном кристалле дается выражением (см., например, [7]):

$$\tau_{i;o}^{-1}(\omega) = \frac{\pi}{6} V_0 g \omega^2 D(\omega), \quad (1)$$

где V_0 – атомный объем, а $D(\omega)$ – плотность фононных состояний на единицу объема. Параметр g характеризует изотопическую разупорядоченность в

кристалле:

$$g \equiv \sum_i f_i \left(\frac{\Delta M_i}{M} \right)^2, \quad (2)$$

где f_i есть концентрация i -го изотопа, масса которого отличается от средней M на ΔM_i . По сравнению с германием природного изотопического состава скорость изотопического рассеяния в образцах ^{70}Ge , обогащенных до 96,3% и 99,99%, меньше в 7,75 и 7200 раз, соответственно. Однако, несмотря на столь значительное уменьшение τ_{iso}^{-1} , температурная зависимость теплопроводности изотопически чистого ^{70}Ge не демонстрирует экспоненциального характера, ожидаемого в дебаевской модели динамики решетки при вымораживании трехфононных процессов с перебросом. Этот результат однозначно свидетельствует о том, что для описания внутренне присущих процессов релаксации фононов в германии необходимо учитывать сильную дисперсию поперечных акустических фононов. Это, в свою очередь, требует использовать обобщенное выражение (1) для скорости рассеяния фононов на изотопах – вместо обычно применявшейся ранее формулы "рэлеевского типа", полученной в рамках теории сплошной среды:

$$\tau_{iso}^{-1}(\omega) = \frac{V_0 g \omega^4}{4\pi v_D^3}. \quad (3)$$

Расчеты изотопического рассеяния дисперсионных фононов в германии, выполненные Тамурой [7], показывают, что существенные отклонения τ_{iso}^{-1} от зависимости (3) возникают уже для фононов с частотами выше примерно 1 ТГц то есть с энергией выше 50 К (в температурном эквиваленте). При температурах, соответствующих максимуму теплопроводности и более высоких, энергии фононов, которые доминируют в теплопроводности, превышают 50 К, и, следовательно, необходимо использовать выражение (1) для описания изотопического рассеяния фононов. Это согласуется с нашим качественным выводом.

Наши измерения выявили особенность в температурной зависимости теплопроводности германия в диапазоне температур от примерно 20 до 60 К. Она состоит в том, что при этих температурах имеют место изломы температурной зависимости теплопроводности. Более четко это видно на температурной зависимости дважды логарифмической производной теплопроводности $d \ln K / d \ln T$ (см.рис.2), где особенность проявляется в виде сглаженной ступеньки при $T \approx 20 \div 30$ К. Отметим, что измерения были проведены на двух разных образцах ^{70}Ge , обогащенных до 99,99%, и данные для них совпали в пределах экспериментальной погрешности. Поскольку особенность наблюдается для образцов Ge с различным изотопическим составом, скорость рассеяния фононов на изотопах для которых отличается почти на 4 порядка, то, по-видимому, она не связана с указанной выше спецификой изотопического рассеяния. Можно предположить, что особенность обусловлена существенно разными температурными зависимостями вкладов в теплопроводность от различных ветвей фононного спектра [8]. Требуется детальные расчеты теплопроводности с учетом характерных особенностей фононного спектра германия для объяснения полученных экспериментальных результатов.

Авторы выражают благодарность А.П.Бабичеву, Ю.И.Верещагину, А.И.Рудневу за участие в приготовлении изотопически обогащенного германия. Работа

начата в рамках советско-американского соглашения об исследовании фундаментальных свойств материи, продолжено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и завершена при поддержке гранта INTAS. Авторы благодарны проф. М.Кардона (ФРГ) за сотрудничество в рамках этого гранта.

-
1. I.Pomeranchuk, J. Phys. USSR 6, 237 (1942).
 2. T.H.Geballe and G.W.Hull, Phys. Rev. 110, 773 (1958).
 3. R.Berman and J.C.F.Brock, Proc. Roy. Soc. (London) A 289, 46 (1965).
 4. T.R.Anthony, W.F.Banholzer, J.F.Fleischer et al., Phys. Rev. B 42, 1104 (1990).
 5. P.G.Klemens, Proc. Phys. Soc. (London) A 68, 1113 (1955).
 6. J.Callaway, Phys. Rev. 113, 1046 (1959).
 7. Shin-ichiro Tamura, Phys. Rev. B 27, 858 (1983).
 8. M.G.Holland, Phys. Rev. 132, 2461 (1963).