

06

Влияние эффекта фононной фокусировки на теплопроводность алмаза

© Д.А. Чернодубов,^{1,2} А.В. Инюшкин¹

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

² Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия
e-mail: Chernodubov_DA@ngki.ru

Поступило в Редакцию 9 октября 2024 г.

В окончательной редакции 9 октября 2024 г.

Принято к публикации 9 октября 2024 г.

Проведен расчет теплопроводности образцов алмаза при низких температурах с учетом эффекта фононной фокусировки на основе теории МакКарди, Мариса и Элбаума в приближении чисто диффузного граничного рассеяния фононов. Получены данные об эффекте фокусировки для поперечных и продольной фононных мод. Расчетные величины теплопроводности сравниваются с экспериментальными данными для образцов алмаза в форме квадратных пластин с разными осями вдоль [100] и [110]. При низких температурах вблизи 5 К эксперимент и теория показали удовлетворительное совпадение, но выше 10 К экспериментально анизотропия не наблюдается. Обсуждены возможные причины этого расхождения.

Ключевые слова: анизотропия, твердое тело, фононы, широкозонные полупроводники.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59725.321-24

Введение

Объемные монокристаллы алмаза обладают самой высокой теплопроводностью — около $24 \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ [1], — что позволяет рассматривать его для широкого ряда применений в современной электронике. Одно из них — использование алмаза для создания датчиков темной материи, в которых взаимодействие частицы с кристаллической решеткой приводит к передаче части энергии и, как следствие, возникновению акустических фононов, подлежащих регистрации [2]. Для того чтобы обеспечить максимальную эффективность подобного детектирования, необходимо минимизировать вероятность рассеяния возникающих фононов на дефектах решетки и границах детектора, что предполагает тщательный выбор параметров кристалла, таких, как его размеры, кристаллографическая ориентация, качество обработки поверхности. Кроме того, необходимо точно моделировать и рассчитывать динамику фононов с учетом в том числе эффекта фононной фокусировки.

Кубическая симметрия кристалла алмаза обуславливает равенство трех компонент его тензора теплопроводности. Но при низких температурах или в случае малых размеров кристалла, когда длина свободного пробега тепловых фононов становится сравнимой с размерами образца, теплопроводность даже кубического кристалла зависит от геометрии образца и его ориентации из-за эффекта фононной фокусировки [3]. Этот эффект заключается в неоднородном распределении групповых скоростей фононов даже при изотропных фазовых векторах, что приводит к анизотропии распространения фононов различных мод и, как следствие, к анизотро-

пии теплопроводности. В области низких температур, когда рассеяние фононов происходит практически исключительно на поверхности образца, его возможно обнаружить экспериментально при помощи методики тепловых импульсов [4]. Впервые он был продемонстрирован для кристаллов LiF и KCl, для которых было обнаружено, что при температурах в диапазоне 2–3.6 К в направлении [100] в случае LiF преобладают фононы с продольной поляризацией, а в случае KCl — с поперечной [5].

Теория теплопроводности, учитывающая эффект фононной фокусировки, была предложена МакКарди, Марисом и Элбаумом [3]. Она является обобщением классической теории теплопереноса Казимира, в которой границы образца рассматриваются как абсолютно черное тело (т.е. рассеяние фононов на границах является диффузным), а скорость фононных мод считается изотропной [6], на случай анизотропии фазовой и групповой скоростей фононных мод. С ее помощью можно объяснить имеющиеся экспериментальные результаты для различных кристаллов при низких температурах, включая кубические монокристаллы Si, CaF₂, GaN [3,7–9] и низкоразмерные структуры SiGe [10].

Эксперимент [9] показал, что в случае, например, Si теплопроводность образцов в форме параллелепипедов длиной 40 mm и поперечным сечением $4 \times 4 \text{ mm}$ на 38% выше при их ориентации вдоль направления [100], чем вдоль [110], в режиме диффузного граничного рассеяния при низких температурах. В случае же алмаза экспериментальные данные [11] только качественно согласуются с теорией, что и требует проведения дополнительного

исследования влияния эффекта фононной фокусировки на величину и анизотропию теплопроводности алмаза при низких температурах.

В настоящей работе проведен расчет теплопроводности образцов алмаза с учетом эффекта фононной фокусировки на основе теории МакКарди, Мариса и Элбаума. Получены теоретические данные о фокусировке поперечных и продольной фононных мод. Результаты расчетной величины теплопроводности сравниваются с экспериментальными данными для образцов алмаза в форме пластин с ориентациями (100) и (110). Получено количественное согласие эксперимента с расчетом в области очень низких температур. Проанализировано почему в эксперименте эффект фононной фокусировки в алмазе проявляется только ниже 10 К и практически не обнаруживается при более высоких температурах.

1. Образцы и методы

Два образца алмаза в форме пластин были вырезаны из монокристалла алмаза, выращенного методом HPHT, с ориентацией наибольшей грани (100). Образцы D100 и D110 имели форму параллелепипедов с размерами $0.54 \times 4.03 \times 4.03$ mm и $0.52 \times 4.03 \times 4.03$ mm с ориентацией длинной грани вдоль направлений [100] и [110] соответственно. Шероховатость поверхности полированных образцов, по данным сканирующей атомной силовой микроскопии, была менее 5 nm.

Для измерения теплопроводности образцов алмаза в диапазоне температур 5–410 К использован метод продольного теплового потока. Тепловой поток при измерениях был ориентирован вдоль большей грани в направлении [100] и [110] для образцов D100 и D110 соответственно. Тем самым была измерена величина теплопроводности вдоль направлений [100] и [110]. Подробное описание экспериментальной методики приведено в [1,12]. Экспериментальная ошибка при измерениях не превышает 3% в основном диапазоне измерений, но увеличивается в несколько раз при гелиевых температурах.

Для расчета величины теплопроводности образцов использована модель МакКарди, Мариса и Элбаума [3]. Фазовые скорости s упругих плоских фононных мод в кристалле определяются из его упругих постоянных с помощью уравнения Кристоффеля $\Sigma_{ij}[M_{ij} - s^2\delta_{ij}]s_j = 0$, где M_{ij} — элементы матрицы Кристоффеля, связанные с упругими постоянными кристалла C как $M_{ij} = \Sigma_{nm}k_n C_{inmj}k_m$, где вектор \mathbf{k} — волной вектор, δ_{ij} — дельта-функция, s_{pj} — поляризация фононной моды (значение индекса j , равное 0, соответствует квазипродольной моде L , 1 и 2 — поперечным $T1$ и $T2$).

Уравнение Кристоффеля для кубической решетки было решено при помощи программного пакета Christoffel [13]. Расчет был проведен на сетке 720×2880 для полярного угла θ и азимутального ρ соответственно. В расчете использовано значение плотности 3515 kg/m³

и упругие постоянные $c_{11} = 1079$ GPa, $c_{12} = 124$ GPa и $c_{44} = 578$ GPa.

Зная распределение фазовых скоростей фононных мод, можно, посредством усреднения по полному телесному углу, рассчитать скорость Казимира v_C , скорость Дебая v_D , и, помимо этого, в рамках модели Дебая определить удельную теплоемкость кристалла C_v и температуру Дебая T_D^{el} , как [14]:

$$v_C = \frac{\langle s^{-2} \rangle}{\langle s^{-3} \rangle},$$

$$v_D = (\langle s^{-3} \rangle)^{-1/3},$$

$$C_v = k_B \frac{2\pi^2}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 v_D^{-3},$$

$$T_D^{el} = v_D \left(\frac{6\pi^2}{V_0} \right)^{1/3} \frac{\hbar}{k_B},$$

где T — температура, V_0 — атомный объем, а $\langle s^{-2} \rangle$ и $\langle s^{-3} \rangle$ — средние значения обратных квадратов и обратных кубов фазовых скоростей всех фононных мод по полному телесному углу ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, $0 < \theta < \pi$, $0 < \varphi < 2\pi$):

$$\langle s^{-n} \rangle = \frac{1}{3} \frac{1}{4\pi} \sum_j \int_{\Omega} \frac{d\Omega}{s^n(\mathbf{k}j)}.$$

В расчете были получены следующие величины, согласующиеся с экспериментальными данными: $v_C = 13.103 \cdot 10^5$ cm/s, $v_D = 13.443 \cdot 10^5$ cm/s, $C_v/T^3 = 0.503$ erg/(K⁴·cm³) и $T_D^{el} = 2244$ K.

Зная фазовые скорости фононных мод, можно рассчитать групповые скорости $v_g = \nabla s$ [15]. Полученные поверхности групповых скоростей показаны на рис. 1.

Величина теплопроводности в режиме диффузного граничного рассеяния в рамках модели МакКарди определяется, как [16]:

$$\kappa = \frac{C_v v_D^3}{24\pi A} \sum_j \int_{\Omega} \frac{I(\mathbf{k}j)}{s^3(\mathbf{k}j)} d\Omega,$$

где A — величина поперечного сечения образца, а I — интеграл, зависящий от геометрии образца, например, в случае образца с круглым поперечным сечением он равен

$$I_o(\mathbf{k}j) = \frac{16R^3}{3} \frac{v_3^2(\mathbf{k}j)}{v_1(\mathbf{k}j)},$$

где R — радиус круглого образца, $v_3(\mathbf{k}j)$ — компонента групповой скорости вдоль оси образца, $v_1(\mathbf{k}j)$ — компонента групповой скорости в плоскости поперечного сечения образца. В случае же образца с прямоугольным поперечным сечением этот интеграл вычисляется как

$$I_{\blacksquare}(\mathbf{k}j) = \begin{cases} \frac{D^3}{3} \frac{v_3^2(\mathbf{k}j)}{v_1(\mathbf{k}j)} \frac{3n \sin\phi - \cos\phi}{\sin^2\phi}, & \text{if } \tan\phi > \frac{1}{n}, \\ \frac{D^3}{3} \frac{v_3^2(\mathbf{k}j)}{v_1(\mathbf{k}j)} \frac{3n^2 \cos\phi - n^3 \sin\phi}{\cos^2\phi}, & \text{if } \tan\phi < \frac{1}{n}, \end{cases}$$

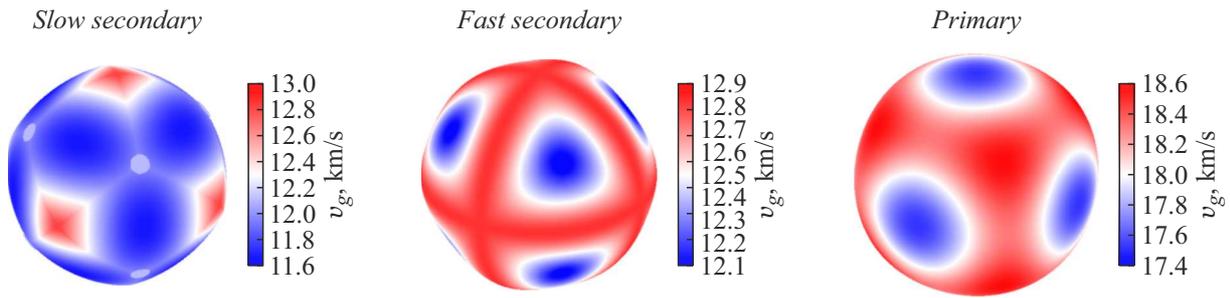


Рис. 1. Поверхности групповых скоростей фоновых мод в алмазе (слева направо — $T1, T2, L$).

где D и nD — размеры сторон поперечного сечения, а ϕ — угол между $v_1(\mathbf{k}_j)$ и стороной с размером nD .

Для вычисления величины теплопроводности в случае стержня конечного размера также важно ввести поправку на длину. Была использована та же поправка, что и приведена в [16]. Для того чтобы определить влияние эффекта фоновой фокусировки на величину теплопроводности, теплопроводность была рассчитана во всех направлениях ориентации оси образца с шагом 1° по полярному и азимутальному углам для образца в форме цилиндра с длиной 30 mm и диаметром 3 mm.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показан полученный результат расчета величины теплопроводности в алмазном образце в форме цилиндра в плоскости ab с учетом эффекта фоновой фокусировки. Полученные значения отнормированы на величину теплопроводности в направлении $[100]$. В силу кубической симметрии кристалла такая же зависимость теплопроводности наблюдается в плоскостях bc

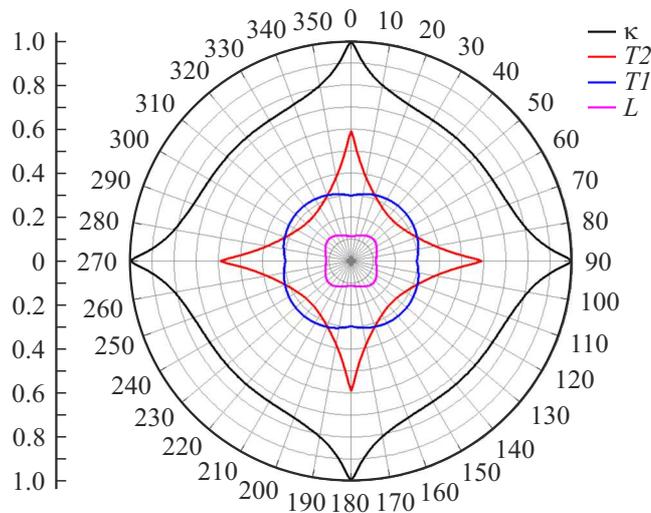


Рис. 2. Величина теплопроводности цилиндрического образца алмаза длиной 30 mm и диаметром 3 mm при низких температурах с учетом фоновой фокусировки в зависимости от ориентации образца в плоскости $\{100\}$.

и ac . Максимальный эффект фокусировки наблюдается в направлении главных осей — a, b, c ($[100], [010], [001]$). Минимальная величина теплопроводности в плоскости ab наблюдается для направления $[110]$ и его окрестности в пределах 25° , где величина теплопроводности оказывается на более чем 26% меньше, чем в направлении главных осей. Основной вклад в эту зависимость вносит медленная поперечная мода $T2$, которая оказывается сфокусированной в главных направлениях и дефокусированной в направлении $[110]$. При этом поведение остальных мод противоположно — поверхности их групповых скоростей сфокусированы в направлении $[110]$ и дефокусированы в направлении главных кристаллографических осей $[100]$ и $[010]$, но из-за меньшей скорости мода $T2$ вносит больший вклад в общую величину теплопроводности (средний вклад продольной моды L в этой плоскости составляет около 13%, поперечных мод $T1$ и $T2$ — 32 и 55% соответственно). Минимальное значение величины теплопроводности в полном телесном угле наблюдается для направления $[111]$ — при такой ориентации кристалла теплопроводность уменьшается на 28% относительно оси $[100]$.

Расчет теплопроводности для образцов D100 и D110 с учетом эффекта фоновой фокусировки дает величины, равные 0.1795 и 0.1336 $W/(m \cdot K^4)$, т.е. эффект фоновой фокусировки должен был бы привести к большей в 1.34 раза величине теплопроводности в образце, ориентированном вдоль оси $[100]$, по сравнению с образцом, ориентированным вдоль оси $[110]$. Результаты эксперимента и расчета для режима граничного диффузного рассеяния с учетом эффекта фоновой фокусировки показаны на рис. 3. Экспериментальное измерение величины теплопроводности образцов дает близкое соотношение при самых низких температурах измерения (5 K), но, начиная с температуры 10 K и выше, измеренные величины теплопроводности этих образцов практически совпадают. При этом полученные из экспериментальных данных длины свободного пробега в 2.6 раз больше геометрической длины свободного пробега для этих образцов. Кроме того, даже при низких температурах измеренная температурная зависимость теплопроводности не является кубической. Эти результаты экспериментов указывают на важную роль зеркального рассеяния

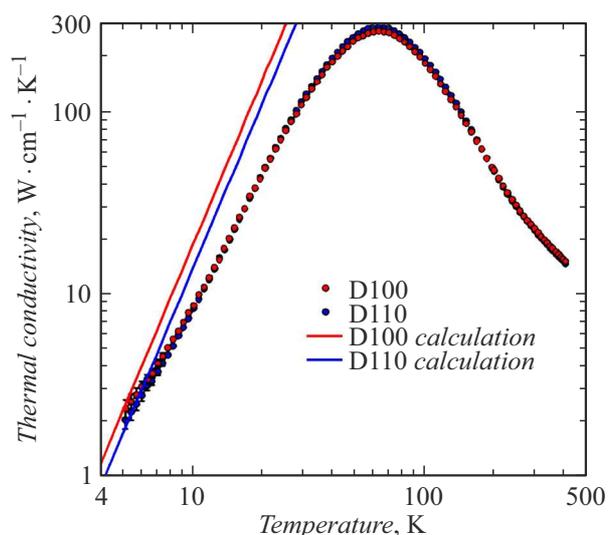


Рис. 3. Зависимость теплопроводности образцов алмаза от температуры (точки — экспериментальные данные, линии — результат расчета в приближении диффузного рассеяния).

в теплопереносе в алмазе при низких температурах. Предположительно, зеркальное рассеяние не дает в полной мере проявиться эффекту фононной фокусировки, который для оказания наибольшего вклада требует диффузного режима граничного рассеяния фононов.

Заключение

Рассчитана величина теплопроводности алмаза в режиме диффузного граничного рассеяния с учетом фононной фокусировки. Показано, что дефокусировка в направлениях [110] и [111] приводит к уменьшению теплопроводности на 26 и 28% соответственно по сравнению с направлением [100], при этом основной вклад вносит медленная квазипоперечная мода T_2 .

При низких температурах эффект фононной фокусировки наблюдается экспериментально, измеренное значение анизотропии теплопроводности совпадает с расчетным с учетом геометрии образцов. При более высоких (выше 10 К) температурах анизотропии теплопроводности не наблюдается. Предположительно такое поведение вызвано отклонением от диффузного граничного режима рассеяния фононов из-за зеркальности рассеяния фононов на границе, что подтверждается отклонением температурной зависимости теплопроводности от кубической и длиной свободного пробега, превышающей теоретическое значение более чем в два раза.

Благодарности

При исследованиях использовалось оборудование Ресурсного центра электрофизических методов Нацио-

нального исследовательского центра „Курчатовский институт“.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-29-00214).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, A.V. Koliadin, A.N. Katrusha. *Phys. Rev. B*, **97**, 144305 (2018).
- [2] N. Kurinsky, T.C. Yu, Y. Hochberg, B. Cabrera. *Phys. Rev. D*, **99**, 123005 (2019).
- [3] A.K. McCurdy, H.J. Maris, C. Elbaum. *Phys. Rev. B*, **2**, 4077 (1970).
- [4] R.J. von Gutfeld, A.H. Nethercot, Jr. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 641 (1964).
- [5] B. Taylor, H.J. Maris, C. Elbaum. *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 416 (1969).
- [6] H.B.G. Casimir. *Physica*, **5**, 495 (1938).
- [7] A.K. McCurdy. *Phys. Rev. B*, **26**, 6971 (1982).
- [8] I.I. Kuleev. *Phys. Solid State*, **60**, 870 (2018).
- [9] 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**, 095112 (2018).
- [10] W. Li, N. Mingo. *J. Appl. Phys.*, **114**, 054307 (2013).
- [11] J.W. Vandersande. *J. Phys. Colloques*, **39**, C6 (1978).
- [12] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.G. Ralchenko, G. Shu, B. Dai, A.P. Bolshakov, A.A. Khomich, E.E. Ashkinazi, K.N. Boldyrev, A.V. Khomich, J. Han, V.I. Konov, J. Zhu. *J. Appl. Phys.*, **133**, 025102 (2023).
- [13] J.W. Jaeken, S. Cottenier. *Comput. Phys. Commun.*, **207**, 445 (2016).
- [14] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (Wiley, NY, 2004)
- [15] Ф.И. Федоров. *Теория упругих волн в кристаллах* (Наука, М., 1965)
- [16] D.A. Chernodoubov, A.V. Inyushkin. *Phys. Lett. A*, **384**, 126120 (2020).