

УДК 536.2:549.211

## ЗНАЧИТЕЛЬНЫЙ РОСТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-АЛМАЗА ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБОГАЩЕНИИ

А. В. Инюшкин<sup>1</sup>, В. Г. Ральченко<sup>2</sup>, А. Н. Талденков<sup>1</sup>, А. А. Артюхов<sup>1</sup>,  
А. А. Артюхов<sup>1</sup>, Я. М. Кравец<sup>1</sup>, И. П. Гнидой<sup>1</sup>, А. Л. Устинов<sup>1</sup>, А. П. Большаков<sup>2</sup>,  
А. Ф. Попович<sup>2</sup>, А. В. Савельев<sup>2</sup>, А. В. Хомич<sup>3</sup>, В. Я. Панченко<sup>1</sup>, В. И. Конов<sup>2</sup>

*Проведены измерения температурной зависимости теплопроводности поликристаллических CVD-алмазов с природной изотопной композицией и изотопно-обогащенного (99.96% <sup>12</sup>C) при температурах от 5 до 420 К. Изотопно-обогащенный алмаз демонстрирует значительный рост теплопроводности по сравнению с алмазом, имеющим природную композицию изотопов, при температурах выше 80 К. При комнатной температуре теплопроводность достигает 24.3 Вт · см<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, а величина изотопического эффекта составляет не менее 34%.*

Физические свойства твердых тел, например, параметры кристаллической решетки, фононный и электронный спектры, кинетические коэффициенты могут заметно меняться при изменении изотопного состава материала. Известно, что в неметаллических кристаллах случайное распределение изотопов по узлам кристаллической решетки, так называемый изотопический беспорядок, приводит к сильному ограничению теплопроводности, особенно при низких температурах [1, 2].

<sup>1</sup>РНЦ "Курчатовский институт", 123182 Москва, пл. акад. Курчатова, д. 1.

<sup>2</sup>Институт общей физики РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д. 38.

<sup>3</sup>Институт радиотехники и электроники РАН, 141190 Фрязино, пл. Введенского, д. 1.

За последние 15 лет выполнен относительно большой объем работ по изучению изотопического эффекта в теплопроводности материалов, в основном полупроводников – алмаза, германия, кремния, арсенида галлия [2]. Для моноизотопных кристаллов при низких температурах было найдено многократное увеличение теплопроводности по сравнению с кристаллами, имеющими природную композицию изотопов.

Первые экспериментальные исследования изотопического эффекта в теплопроводности алмаза появились благодаря технологическим достижениям фирмы Дженерал Электрик (США), которые позволили при высоких давлениях и температурах вырастить относительно крупные монокристаллические алмазы, в том числе с измененным изотопным составом. Эксперименты показали, что при комнатной температуре теплопроводность обогащенного алмаза (99.9%  $^{12}\text{C}$ ) составила  $33.2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$ , что почти на 50% выше теплопроводности алмаза с природным изотопным составом ( $22.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$ ), в котором содержание  $^{12}\text{C}$  составляет 98.93%, и оказалась самой высокой из всех материалов, когда-либо созданных природой или человеком [3, 4].

Высокая теплопроводность алмаза обусловлена исключительно сильной межатомной связью, легкой массой углерода и простой структурой его кристаллической решетки со слабым ангармонизмом. Среди твердых тел алмаз обладает самой высокой температурой Дебая 2240 К. В силу этого комнатная температура является для него низкой, и поэтому фонон-фононные процессы с перебросом квазиимпульса, которые ограничивают величину теплопроводности большинства неметаллических кристаллов при комнатной температуре, оказываются неэффективными. В теплопроводности алмаза при комнатной температуре в отличие от многих других материалов важную роль играют нормальные трехфононные процессы и рассеяние фононов на дефектах решетки, включая “примесные” изотопы. Этими обстоятельствами обусловлена необычно высокая “чувствительность” величины теплопроводности алмаза к изотопам (и другим примесям) [2].

В отличие от алмазов, выращенных методом высокой температуры и высокого давления, CVD-алмазы (полученные осаждением из газовой фазы) могут быть синтезированы гораздо более чистыми по химической чистоте. Поэтому можно ожидать, что теплопроводность высококачественных CVD-алмазов будет превышать теплопроводность самых чистых природных и искусственных алмазов.

Изотопический эффект в теплопроводности поликристаллического CVD-алмаза изучался экспериментально в работах [5–7]. В ранней работе [5] качество алмазных пленок (толщиной 170 мкм), полученных CVD-методом с горячей нитью, оказалось весьма

посредственным и авторам не удалось обнаружить увеличение теплопроводности для обогащенной пленки (99.93%  $^{12}\text{C}$ ) по сравнению с природным составом. Высокая концентрация дефектов в пленках ограничивала теплопроводность на уровне величины  $10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре.

В 1994 году Гребнер и др. [6] обнаружили значительный изотопический эффект в CVD-алмазе, выращенном в СВЧ плазме с использованием метана с содержанием изотопа  $^{12}\text{C}$  99.95%. Теплопроводность при комнатной температуре вдоль плоскости пластины ( $k_{\parallel}$ ) увеличилась на 27%, а в перпендикулярном направлении ( $k_{\perp}$ ) на 40% (анизотропия в теплопроводности обусловлена колончатой формой кристаллитов алмаза, ось которых направлена по нормали к плоскости пленки или пластины). Абсолютные значения  $k_{\parallel} = 21.8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$  и  $k_{\perp} = 26 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$  теплопроводности для обогащенного алмаза оказались рекордно высокими для поликристаллических алмазов, перпендикулярная компонента даже выше, чем теплопроводность лучших монокристаллов с природным изотопным составом. Анализ температурной зависимости теплопроводности показал, что наблюдаемое увеличение теплопроводности обогащенного образца действительно обусловлено уменьшением рассеяния фононов на изотопическом беспорядке. Тем не менее, точечные дефекты решетки, протяженные дефекты и межзеренные границы существенно ограничивали теплопроводность CVD-алмаза. Эта работа [6] является пока единственной, где для поликристаллического CVD-алмаза наблюдался значительный по величине изотопический эффект, составляющий 60–80% от эффекта для монокристаллического алмаза.

В работе [7] изучалась теплопроводность максимально изотопически разупорядоченного алмаза, содержащего 50%  $^{12}\text{C}$  и 50%  $^{13}\text{C}$ . Измерения показали, что теплопроводность этого алмаза примерно в три раза меньше, чем природного при комнатной температуре. Однако это трехкратное уменьшение обусловлено не только увеличенным изотопическим беспорядком в решетке, но и заметно большим количеством других структурных дефектов в разупорядоченном образце по сравнению с природным.

За последние годы CVD-метод синтеза алмазов существенно прогрессировал. На основании того факта, что перпендикулярная теплопроводность ( $20.5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) современных образцов поликристаллических CVD-алмазов, выращенных в ИОФРАН (Москва), почти совпадает с теплопроводностью монокристаллов [8], можно ожидать

более значительного роста теплопроводности для обогащенного алмаза, чем наблюдали в работе [6]. В настоящей работе мы представляем результаты экспериментального исследования изотопического эффекта в теплопроводности поликристаллического CVD-алмаза.

*Эксперимент.* Изотопно-обогащенный углерод с концентрацией изотопа  $^{12}\text{C}$  99.96% (в форме оксида углерода  $^{12}\text{CO}$ ) был произведен в РИЦ “Курчатовский институт” методом криогенной ректификации природного оксида. Этот продукт посредством каталитического взаимодействия с водородом был конвертирован в метан  $^{12}\text{CH}_4$ . Поскольку при получении высококачественных алмазов одной из самых нежелательных примесей является азот, то была проведена криогенная ректификация обогащенного метана.

В ИОФРАН с использованием обогащенного метана  $^{12}\text{CH}_4$  (99.96%  $^{12}\text{C}$ ) выращена пластина поликристаллического CVD-алмаза диаметром 57 мм и толщиной “моноизотопного” алмаза около 0.3 мм. Синтез проведен в СВЧ-плазмохимическом CVD-реакторе (установка УПСА-100) из реакционной газовой смеси 1.2%  $\text{CH}_4$  + 98.8%  $\text{H}_2$  на подложке из монокристаллического кремния при температуре 820°C при вводимой в камеру СВЧ мощности 4.3 кВт и полном расходе газа 1.0 л/мин. Скорость роста “моноизотопного” алмаза составляла 1.6 мкм/час. В связи с ограниченным количеством обогащенного метана выращивание проводили в два этапа. Сначала синтезировали слой толщиной 168 мкм природного изотопического состава (при этом достигался достаточно большой, порядка 50 мкм, поперечный размер зерна), а затем при тех же условиях наращивался верхний слой изотопически чистого алмаза толщиной 293 мкм, который составлял примерно 2/3 от общей толщины двухслойного образца. После синтеза подложка удалялась посредством химического травления.

Пластина поликристаллического CVD-алмаза состоит из случайно ориентированных алмазных кристаллитов, которые формируют поверхность с высокой (десятки микрометров) шероховатостью на ростовой стороне пластины. Видимые на ростовой стороне размеры колончатых кристаллитов составляют 80–100 мкм для пластин толщиной около 500 мкм, в то время как со стороны подложки размер зерен составляет около 1 мкм.

Методом спектроскопии оптического поглощения в УФ области определена (по интенсивности линии поглощения вблизи 270 нм [9]) концентрация примесного азота в состоянии замещения в каждом из двух слоев. Измерения проводили до и после удаления нижнего (с природным изотопическим составом) слоя толщиной 160 мкм с помощью абляции импульсным Nd:YAG лазером. В обогащенном изотопом  $^{12}\text{C}$  слое содержание

азота ( $1.9 \times 10^{-6}$ ) оказалось примерно вдвое выше, чем в слое природного изотопического состава ( $0.8 \times 10^{-6}$ ), что связано с недостаточной очисткой метана  $^{12}\text{CH}_4$  от примесных газов. Присутствие азота, а еще в большей мере индуцированных им структурных дефектов в алмазе [9], снижает величину эффекта изотопического обогащения в процессах переноса.

Для измерений теплопроводности вдоль плоскости пластины ( $k_{\parallel}$ ) с помощью лазерной резки были изготовлены образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с сечением примерно  $0.5 \times 2 \text{ мм}^2$  и длиной 14 мм. Измерения теплопроводности проводились методом продольного стационарного теплового потока в интервале температур от 5 до 420 К с использованием двух термометров сопротивления Сетпox (модель CX-1050-SD) фирмы LakeShore Cryotronics, Inc. и одного нагревателя. Термометры закреплялись на образце с помощью механических зажимов. Камеру, внутри которой находился образец во время измерений, вакуумировали до давлений ниже  $10^{-5}$  Торр. Для минимизации тепловых потерь по излучению образец помещали внутрь многослойного радиационного экрана, изготовленного из металлизированного майлара. Погрешность в определении абсолютной величины теплопроводности не превышала 3% и была обусловлена в значительной мере систематической ошибкой в измерении расстояния между зажимами термометров при определении градиента температуры.

Теплопроводность в направлении, перпендикулярном плоскости пластины ( $k_{\perp}$ ), измерялась при комнатной температуре лазерным флэш методом с погрешностью около 10% [8, 10].

*Результаты и обсуждение.* Результаты измерений температурной зависимости теплопроводности CVD алмазов с природным изотопным составом, полученные при ориентации теплового потока вдоль плоскости пластины, представлены на рис. 1 и 2. Здесь приведены данные для двух образцов алмаза N 113 и 0905p1, синтезированных нами, а также данные для одного из лучших образцов CVD алмаза, исследованного в работе Гребнера и др. [6]. Видно, что образец N 0905p1, синтезированный в условиях медленного роста, имеет параллельную теплопроводность  $k_{\parallel}$  выше, чем алмаз из работы [6], в частности, при 298.15 К величина его теплопроводности составляет  $k_{\parallel} = 18.2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

Температурные зависимости теплопроводности  $k(T)$  изотопно-обогащенного "составного" CVD-алмаза (N 1201) и CVD-алмаза с природным изотопным составом (N 0905p1) показаны на рис. 3. На вставке показано относительное изменение теплопроводности в результате изотопного обогащения. При низких температурах

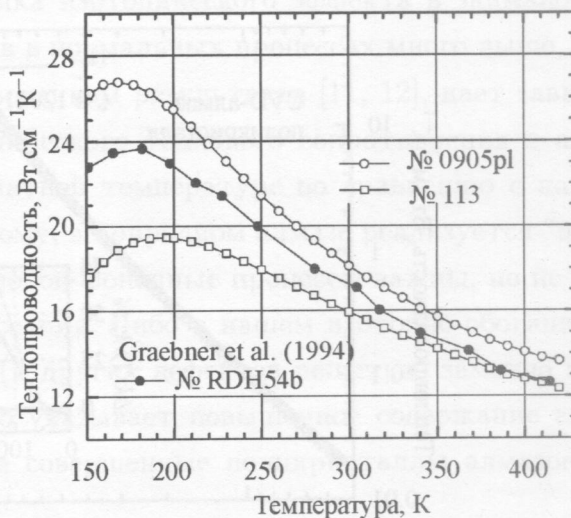
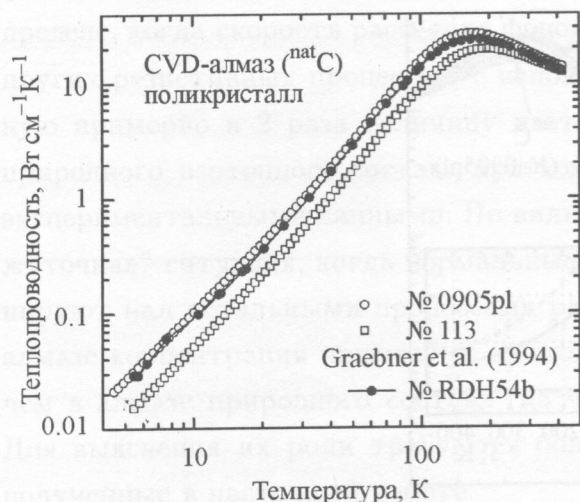


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности поликристаллических CVD-алмазов с природной изотопной композицией, измеренная при ориентации теплового потока  $q$  вдоль плоскости пластины.

Рис. 2. Теплопроводность  $k_{||}(T)$  CVD-алмазов при относительно высоких температурах.

( $T < 50 - 60$  K) изотопический эффект практически исчезает. Такое поведение согласуется с представлениями о том, что теплопроводность алмаза в этой области температур обусловлена рассеянием фононов на границах зерен и на протяженных дефектах кристаллической решетки, но не рассеянием на точечных дефектах, каковыми являются примесные изотопы  $^{13}\text{C}$ .

Пунктирной линией на вставке к рис. 3 показан изотопический эффект, рассчитанный в предположении, что подслои имеют теплопроводность высококачественного природного образца (N 0905p1). Из этих данных следует, что величина изотопического эффекта составляет не менее 34%, а теплопроводность поликристаллического изотопно-обогащенного CVD-алмаза  $k_{||}$  составляет не менее  $24.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре. Эта величина выше, чем для синтетического монокристаллического алмаза очень высокого качества ( $22.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) с природным изотопным составом, выращенного в аппарате высокого давления [4]. Отметим, что величина изотопического эффекта для нашего образца оказывается заметно выше, чем измеренная Гребнером и др. [6].

Поперечная теплопроводность  $k_{\perp}$  двухслойного образца, измеренная лазерным флэш-методом, составила  $24.1 \pm 2.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре. Отсюда для

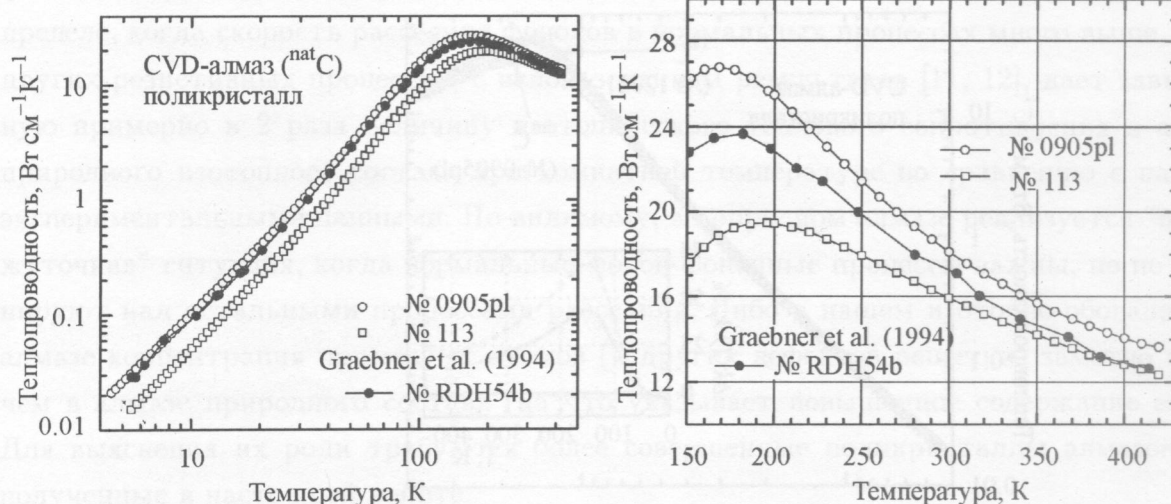


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности поликристаллических CVD-алмазов с природной изотопной композицией, измеренная при ориентации теплового потока  $q$  вдоль плоскости пластины.

Рис. 2. Теплопроводность  $k_{||}(T)$  CVD-алмазов при относительно высоких температурах.

( $T < 50 - 60$  K) изотопический эффект практически исчезает. Такое поведение согласуется с представлениями о том, что теплопроводность алмаза в этой области температур обусловлена рассеянием фононов на границах зерен и на протяженных дефектах кристаллической решетки, но не рассеянием на точечных дефектах, каковыми являются примесные изотопы  $^{13}\text{C}$ .

Пунктирной линией на вставке к рис. 3 показан изотопический эффект, рассчитанный в предположении, что подслои имеют теплопроводность высококачественного природного образца (N 0905p1). Из этих данных следует, что величина изотопического эффекта составляет не менее 34%, а теплопроводность поликристаллического изотопно-обогащенного CVD-алмаза  $k_{||}$  составляет не менее  $24.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{K}^{-1}$  при комнатной температуре. Эта величина выше, чем для синтетического монокристаллического алмаза очень высокого качества ( $22.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) с природным изотопным составом, выращенного в аппарате высокого давления [4]. Отметим, что величина изотопического эффекта для нашего образца оказывается заметно выше, чем измеренная Гребнером и др. [6].

Поперечная теплопроводность  $k_{\perp}$  двухслойного образца, измеренная лазерным флэш-методом, составила  $24.1 \pm 2.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1}\text{K}^{-1}$  при комнатной температуре. Отсюда для

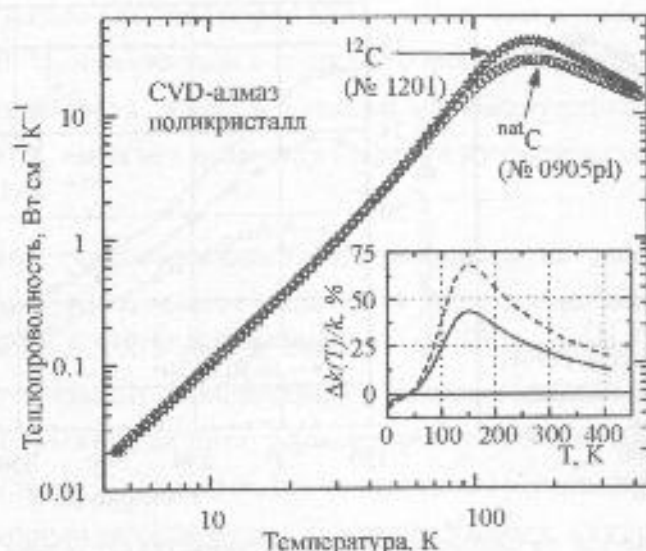


Рис. 3. Теплопроводность  $k_f$  изотопно-обогащенного CVD-алмаза (№1201) и алмаза с природным изотопным составом (№0905pl) в зависимости от температуры. На вставке показано относительное изменение теплопроводности изотопно-обогащенного (составного) алмаза по сравнению с алмазом природного состава. Пунктирная линия показывает ожидаемый изотопический эффект для однородного изотопно-обогащенного алмаза.

поперечной теплопроводности моноизотопного CVD-алмаза получена оценка снизу, равная  $25 \pm 2.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \text{К}^{-1}$ , что выше, чем для CVD-алмаза природного изотопного состава  $22.8 \pm 1.7 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \text{К}^{-1}$ , и выше, чем для любых (природных или синтетических) алмазов природного изотопного состава.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют значительный рост теплопроводности поликристаллического CVD алмаза при изотопном обогащении. Скорость рассеяния фононов на изотопах в кристаллической решетке прямо пропорциональна фактору изотопического беспорядка  $g_2 = \sum_i f_i [(M_i - M)/M]^2$ , где  $f_i$  – концентрация  $i$ -го изотопа с массой  $M_i$ ,  $M$  – средняя масса. Для алмаза, содержащего 99.96%  $^{12}\text{C}$ ,  $g_2$  составляет  $2.8 \times 10^{-6}$ , что примерно в 26 раз меньше, чем для алмаза с природной композицией изотопов ( $g_2 = 7.4 \times 10^{-5}$ ). Известно (см., например, [11, 12]), что в рамках простого варианта теории фононной теплопроводности Каллауэя уменьшение скорости изотопического рассеяния в 26 раз дает увеличение теплопроводности только на несколько процентов, и не может объяснить наблюдаемый изотопический эффект. В полной теории Каллауэя сильный изотопический эффект можно объяснить большой величиной добавочного члена, обусловленного специфической ролью нормальных процессов фоноп-



фононного рассеяния. Теоретическая оценка изотопического эффекта в займановском пределе, когда скорость рассеяния фононов в нормальных процессах много выше, чем в других резистивных процессах, с использованием результатов [11, 12], дает завышенную примерно в 2 раза величину изотопического теплового сопротивления в алмазе природного изотопного состава при комнатной температуре по сравнению с нашими экспериментальными данными. По-видимому, в природном алмазе реализуется “промежуточная” ситуация, когда нормальные фонон-фононные процессы важны, но не доминируют над остальными процессами рассеяния. Либо в нашем изотопно-обогащенном алмазе концентрация примесных атомов (и других дефектов решетки) заметно выше, чем в алмазе природного состава (на что указывает повышенное содержание азота). Для выяснения их роли требуются более совершенные поликристаллы алмазов, чем полученные в настоящей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты N 05-02-16564, 06-02-08066-офи).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. П. Жернов, А. В. Инюшкин, УФН **171**, 827 (2001).
- [2] А. П. Жернов, А. В. Инюшкин, УФН **172**, 573 (2002).
- [3] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, et al., Phys. Rev. B **42**, 1104 (1990).
- [4] L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 3764 (1993).
- [5] T. R. Anthony, J. F. Fleischer, J. R. Olson, D. G. Cahil, J. Appl. Phys. **69**, 8122 (1991).
- [6] G. E. Graebner, T. M. Hartnett, R. P. Miller, Appl. Phys. Lett. **64**, 2549 (1994).
- [7] K. Belay, Z. Etzel, D. G. Onn, T. R. Anthony, J. Appl. Phys. **79**, 8336 (1996).
- [8] A. V. Sukhadolau, E. V. Ivakin, V. G. Ralchenko, et al., Diamond Relat. Mater. **14**, 589 (2005).
- [9] S. V. Nistor, M. Stefan, V. Ralchenko, et al., J. Appl. Phys. **87**, 8741 (2000).
- [10] Е. В. Ивакин, А. В. Суходолов, В. Г. Ральченко и др., Квантовая электроника **32**, 367 (2002).
- [11] R. Bergman, Phys. Rev. B **45**, 5726 (1992).
- [12] В. И. Непша, В. Р. Гринберг, Ю. А. Ключев и др., Доклады АН СССР **317**(1), 96 (1991).

Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 10 сентября 2007 г.