

О. П. Подоба, С. В. Шмегера*, В. І. Куц

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*svshmegera@gmail.com

Вплив ізотопу ^{15}N на ґраткову теплопровідність кубічного нітриду бору

Запропоновано уточнену теоретичну модель ґраткової теплопровідності бінарних сполук, яка базується на сучасних уявленнях про механізми розсіювання фононів і забезпечує оцінку впливу температури та ізотопного складу компонентів. Модель задовільно узгоджується з наявними дослідними та розрахунковими даними для кубічного нітриду бору (сBN). З її допомогою вперше досліджено залежність теплопровідності сBN від вмісту ізотопу ^{15}N .

Ключові слова: кубічний нітрид бору, ґраткова теплопровідність, ізотопний склад, теоретична модель.

ВСТУП

Основними фізичними чинниками, які визначають ґраткову теплопровідність кристалу, є розсіювання акустичних фононів на інших фононах і дефектах кристалічної ґратки [1–4]. До останніх належать ізотопи, домішкові атоми інших хімічних елементів, а також вакансії. Кубічний нітрид бору (сBN) належить до групи матеріалів з великим впливом ізотопного складу на теплопровідність [5, 6]. Монокристал сBN з природним ізотопним складом за кімнатної температури має теплопровідність $\lambda \sim 740$ Вт/(м·К), тоді як значення λ ізотопічно чистого сBN сягає 2000 Вт/(м·К) [7]. В [8] запропоновано теоретичну модель для оцінки теплопровідності сBN з урахуванням його ізотопного складу і температури. Ця модель задовільно узгоджується з нещодавно отриманими дослідними даними [7, 9] та результатами *ab initio* квантовомеханічних розрахунків [5–7, 9] температурної та концентраційної залежності теплопровідності сBN. Втім, у відомих наразі публікаціях з даної проблеми досліджено лише вплив ізотопного складу бору, дані щодо впливу ізотопів азоту на теплопровідність сBN в літературі відсутні.

ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ҐРАТКОВОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ

Теплопровідність монокристала визначають нормальні і резистивні процеси розсіяння фононів [4]. Формула Клеменса–Калуєя [1, 2] для теплопровідності монокристала у компактному запису має вигляд

$$\lambda = \frac{k^4}{2\pi^2 v \hbar^3} T^3 \left(I_{00} + \frac{I_{01}^2}{I_{11}} \right), \quad (1)$$

де k – стала Больцмана; $\hbar$ – стала Планка; T – температура; v – середня швидкість фононів. Також,

$$I_{pq} = \int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_R^{-p} \tau_N^{-q}}{\tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}} C_{ph} dx, \quad C_{ph} = \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}, \quad (2)$$

де $x = \hbar\omega/kT$; ω – частота фононів; τ_R – сумарний час релаксації, обумовлений резистивними процесами розсіяння; τ_N – час релаксації нормальних процесів. Оскільки в даній роботі мова йде лише про ґраткову теплопровідність (граничне розсіяння фононів не розглядали), в подальшому для стислості тексту термін “ґратковий” опускаємо.

Робота [8] є ймовірно першою, де вказаний підхід застосовано для оцінки теплопровідності кубічного нітриду бору. За відсутності на той час дослідних даних щодо впливу ізотопного складу на теплопровідність cBN, калібрування моделі було виконано на даних для алмазу [4, 10] з відповідною корекцією. Отримані останнім часом дослідні [7] і розрахункові [5–7, 9] дані уможливають розбудову уточненої моделі. В даній роботі для оцінки часу релаксації нормальних процесів використано формулу [8]

$$\tau_N^{-1} = f(c_i) B T^3 \omega, \quad (3)$$

де f – функція відносної концентрації c_i ізотопів; B – постійний коефіцієнт. Час релаксації, обумовлений резистивними процесами розсіяння, визначали за формулою

$$\tau_R^{-1} = A \exp\left(-\frac{\Theta_D}{bT}\right) T^2 \omega^2 + \frac{V\Gamma}{4\pi v^3} \omega^4, \quad (4)$$

де Θ_D – температура Дебая; V – атомний об’єм; Γ – параметр фононного розсіювання внаслідок флуктуації маси; A і b – деякі сталі. Для одного елемента, що складається з кількох ізотопів,

$$\Gamma = \sum_i c_i \left(\frac{m_i - M}{M} \right)^2, \quad M = \sum_i c_i m_i, \quad (5)$$

де m_i – масове число i -го ізотопу. Для бінарної сполуки [11]

$$\Gamma(\text{BN}) = 2 \left[\left(\frac{M_B}{M_B + M_N} \right)^2 \Gamma(\text{B}) + \left(\frac{M_N}{M_B + M_N} \right)^2 \Gamma(\text{N}) \right]. \quad (6)$$

У разі ізотопічно чистої ґратки маємо $f = \Gamma(\text{BN}) = 0$ і рівняння (1) спрощується до

$$\lambda = \frac{k^4}{2\pi^2 v \hbar^3} T^3 I_{00} = \frac{k^2}{2\pi^2 v \hbar A T} \exp\left(\frac{\Theta}{bT}\right) \int_0^{\Theta/T} x^{-2} C_{ph} dx. \quad (7)$$

Для обчислень за формулою (7) зручно скористатись апроксимацією [2]

$$\int_0^u x^{-2} C_{ph} dx \approx \frac{1}{3} \pi^2 - \exp(-u)(u^2 + 2u + 2). \quad (8)$$

РОЗРАХУНКОВІ ДАНІ ДЛЯ cBN

Для cBN функція f у формулі (3) має вигляд $f = \sqrt{c_{10}c_{11} + c_{14}c_{15}}$, де c_{10} , c_{11} , c_{14} , і c_{15} – відносна концентрація ($c_{10} + c_{11} = c_{14} + c_{15} = 1$) ізотопів ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N і

^{15}N відповідно. Для практичних обчислень взято такі значення сталих: $\Theta_D = 1700^\circ\text{K}$, $v = 1,09 \cdot 10^4$ м/с, $V = 5,91 \cdot 10^{-30}$ м [8]. Решту констант, а саме $A = 6,93 \cdot 10^{-23}$ с/К², $B = 1,80 \cdot 10^{-11}$ К⁻³ і $b = 12,71$ визначено з умови найкращого (у сенсі середньоквадратичного відхилення) наближення моделлю (1)–(6) дослідних і розрахункових даних [7]. Оскільки в [7] відсутня інформація щодо концентрації ізотопів азоту, то в ході калібрування моделі для визначеності було (довільно) взято $c_{15} = 0$. Це ж значення використано для розрахункових даних, зображених на рис. 1–3 суцільними кривими. Пунктирні лінії на цих рисунках представляють результати квантово-механічних розрахунків, дискретні символи – дослідні дані.

Наведені на рис. 1 дані ілюструють вплив відносної концентрації ізотопу ^{10}B на теплопровідність сBN за температури 300 К. Розраховані за формулами (1)–(6) значення $\lambda(c_{10})$ добре узгоджуються з даними *ab initio* моделювання, водночас обидві теоретичні криві лежать в межах похибки дослідних даних. Порахований за нашими даними параметр впливу ізотопного складу $P = (\lambda_{\text{pure}}/\lambda_{\text{nat}} - 1) \cdot 100\%$ [5] (тут $\lambda_{\text{pure}} = \lambda(0)$, $\lambda_{\text{nat}} = \lambda(0,217)$) дорівнює 120,2, що є близьким до наведених в літературі значень $P = 125$ [11] і $P = 130$ [6].

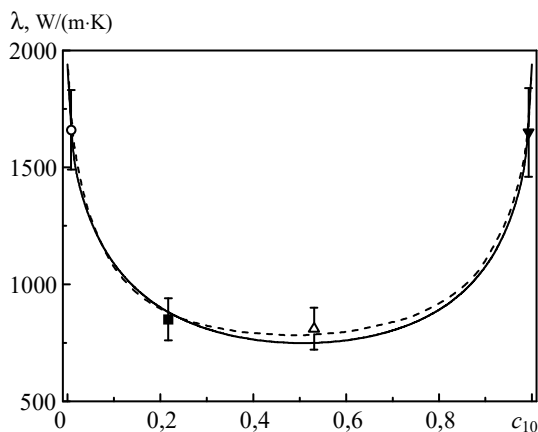


Рис. 1. Вплив відносної концентрації ізотопу ^{10}B на теплопровідність сBN за температури $T = 300$ К: суцільна крива – розрахунок по (1)–(6); пунктирні лінії – розрахункові дані [7]; дискретні символи – наведені там же дослідні дані ($\circ$ – $c_{10} = 0,008$, $\blacksquare$ – $c_{10} = 0,217$, Δ – $c_{10} = 0,531$, $\blacktriangledown$ – $c_{10} = 0,993$).

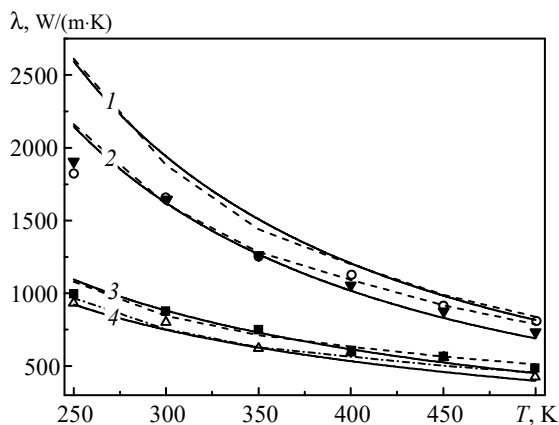


Рис. 2. Температурна залежність теплопровідності сBN з різним ізотопним складом: суцільні криві – розрахунок за формулами (1)–(6) для $c_{10} = 0$ (крива 1), $c_{10} = 0,008$ (крива 2), $c_{10} = 0,217$ (крива 3) і $c_{10} = 0,531$ (крива 4); решта позначень така, як на рис. 1.

На рис. 2 показано температурну залежність теплопровідності cBN з різним ізотопним складом. Суцільні криві відповідають формулам (1)–(6) для $c_{10} = 0$ (крива 1), $c_{10} = 0,008$ (крива 2), $c_{10} = 0,217$ (крива 3) і $c_{10} = 0,531$ (крива 4). Тут також маємо більш ніж задовільне узгодження з даними лабораторних і обчислювальних експериментів для зразків з різною концентрацією ізотопів [7], що дає підстави зробити висновок про працездатність і належну точність розвинутої теоретичної моделі ґраткової теплопровідності cBN. Ці ж результати для більш широкого діапазону температур (від 5 до 1000 К) подано на рис. 3. Також для порівняння штрих-пунктирними кривими показано розрахункові дані [11] для $c_{10} = 0$ (крива 5), $c_{10} = 0,199$ (крива 6) і $c_{10} = 0,5$ (крива 7). Характер і абсолютні значення порівнюваних величин є візуально подібними; втім, запропонована модель (1)–(6) дає значно краще узгодження з експериментом.

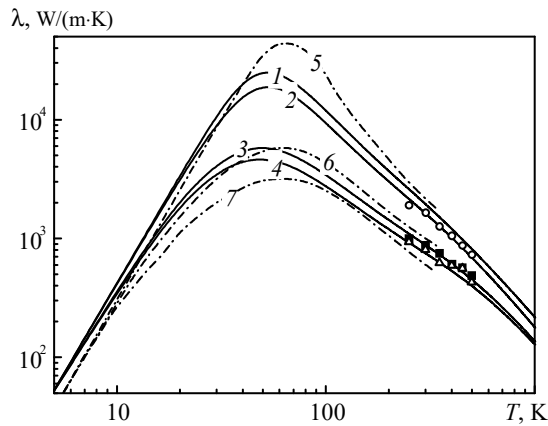


Рис. 3. Теплопровідність cBN в діапазоні температур від 5 до 1000 К: суцільні криві – розрахунок за формулами (1)–(6) для $c_{10} = 0$ (крива 1), $c_{10} = 0,008$ (крива 2), $c_{10} = 0,217$ (крива 3) і $c_{10} = 0,531$ (крива 4); штрих-пунктирні криві – розрахункові дані [11] для $c_{10} = 0$ (крива 5), $c_{10} = 0,199$ (крива 6) і $c_{10} = 0,5$ (крива 7); решта позначень така, як на рис. 1.

Наведені вище результати стосуються впливу виключно ізотопів бору на теплопровідність cBN. Авторам наразі невідомі публікації, де було би розглянуто (хоча би побіжно) вплив ізотопів азоту. В монокристалі cBN з природним ізотопним складом доля ізотопу ^{15}N складає близько 0,4 %, тому слід очікувати, що в такому матеріалі вплив c_{15} є малим. Втім, у разі ізотопічно чистого по бору cBN такий вплив може бути значним. На рис. 4 показано розрахункові залежності теплопровідності cBN від концентрації ізотопу ^{15}N за температури $T = 300$ К для $c_{10} = 0$ (крива 1), $c_{10} = 0,008$ (крива 2), $c_{10} = 0,217$ (крива 3) і $c_{10} = 0,531$ (крива 4). Вертикальна пунктирна крива відповідає значенню $c_{15} = 0,0037$; як бачимо, для $c_{10} = 0$ зміна c_{15} від 0 до 0,01 спричиняє зменшення λ на 40 %, тобто у даному разі ізотопічний склад азоту є вельми суттєвим чинником. Водночас, теплопровідність cBN з природним ізотопним складом є нечутливою до зміни концентрації ізотопу ^{15}N (крива 3 практично горизонтальна принаймні для $c_{15} \leq 0,01$).

На завершення нагадаємо, що калібрування розвинутої моделі було проведено в припущенні $c_{15} = 0$. Якщо досліджені в [7] зразки з $c_{10} = 0,008$ і $c_{10} = 0,993$ не є ізотопічно чистими по азоту, вказане припущення може вплинути на калібрування моделі і внести похибку в прогнозовані нею значення теплопровідності cBN. Правильний з методологічної точки зору підхід

полягає у дослідному визначенні і врахуванні в теоретичній моделі ізотопного складу обох компонентів, особливо у випадку майже ізотопічно чистої ґратки.

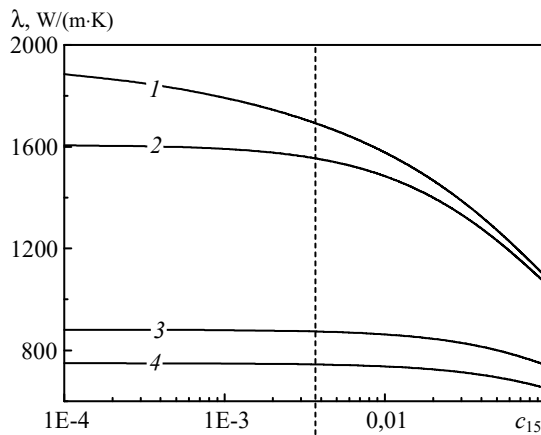


Рис. 4. Вплив відносної концентрації ізотопу ^{15}N на теплопровідність cBN за температури $T = 300\text{ K}$: суцільні криві – розрахунок за формулами (1)–(6) для $c_{10} = 0$ (крива 1), $c_{10} = 0.008$ (крива 2), $c_{10} = 0.217$ (крива 3) і $c_{10} = 0.531$ (крива 4).

ВИСНОВКИ

Розвинута теоретична модель забезпечує адекватну оцінку теплопровідності cBN у залежності від ізотопного складу і температури. Її працездатність і точність підтверджена порівнянням з наявними дослідними даними та результатами квантовомеханічних розрахунків. Проведено дослідження залежності теплопровідності cBN від вмісту ізотопу ^{15}N , зокрема показано, що у разі ізотопічно чистого по бору монокристалу зміна c_{15} від 0 до 0,01 спричиняє зменшення λ на 40 %. Уявляється перспективним дослідження з використанням розвинутого підходу арсеніду і фосфіду бору, а також інших бінарних сполук із великим впливом ізотопного складу на ґраткову теплопровідність.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проекту “Розбудова центру колективного користування ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України як науково-інструментальної бази для створення передових надтвердих композиційних матеріалів” (реєстраційний номер 2023.05/0007).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

O. P. Podoba, S. V. Shmegera, V. I. Kushch
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Effect of ^{15}N isotope content on the lattice of cubic boron nitride

A refined theoretical model of the lattice thermal conductivity of binary compounds is proposed, which is based on modern ideas about phonon scattering mechanisms and

provides an estimate of the influence of temperature and isotopic composition of components. The model is in satisfactory agreement with the available experimental and calculated data for cubic boron nitride (cBN). It was used for the first time to study the dependence of the thermal conductivity of cBN on the ^{15}N isotope content.

Keywords: cubic boron nitride, lattice thermal conductivity, isotopic composition, theoretical model.

1. Klemens P.G. The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections. *Proc. R. Soc. London. A*. 1955. Vol. 68. P. 1113–1955.
2. Callaway J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Phys. Rev.* 1959. Vol. 113. P. 1046–1051.
3. Ziman J.M. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press: New York, 1960.
4. Берман П. *Теплопроводность твердых тел*. Москва: Мир, 1979.
5. Lindsay L., Broido D.A., Reinecke T.L. Phonon-isotope scattering and thermal conductivity in materials with a large isotope effect: A first-principles study. *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 88, art. 144306.
6. Lindsay L., Broido D.A., Reinecke T.L. First-principles determination of ultrahigh thermal conductivity of boron arsenide: A competitor for diamond? *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 111, art. 025901.
7. Chen K., Song B., Ravichandran N.K., Zheng Q., Chen X., Lee H., Sun H., Li Sh., Gamage G.A.G.U., Tian F., Ding Zh., Song Q., Rai A., Wu H., Koirala P., Schmidt A.J., Watanabe K., Lv B., Ren Zh., Shi L., Cahill D.G., Taniguchi T., Broido D., Chen G. Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride. *Science*. 2020. Vol. 367. P. 555–559.
8. Novikov N.V., Podoba A.P., Perevertailo V.M., Schmegeera S.V., Witek A. Effect of isotope content on the cubic boron nitride lattice thermal conductivity. *Diam. Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. P. 629–631.
9. Kang J.S., Li M., Wu H., Nguyen H., Hu Y. Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide. *Science*. 2018. Vol. 361. P. 575–578.
10. Novikov N.V., Podoba A.P., Schmegeera S.V. Influence of point defects on the thermal conductivity of diamond single crystals: state of the art. *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8. P. 1602–1606.
11. Morelli D.T., Heremans J.P., Slack G.A. Estimation of the isotope effect on the lattice thermal conductivity of group IV and group III–V semiconductors. 2002. *Phys. Rev. B*. Vol. 66, art. 195304.

Надійшла до редакції 02.04.25

Після доопрацювання 02.04.25

Прийнята до опублікування 11.04.25