第35卷 第1期
2022年 2 月

同　位　素
Journal of Isotopes

Vol. 35　No. 1
Feb. 2022

同位素丰度对硅晶格常数的影响

张小章，周明胜
（清华大学 工程物理系，北京　100084）

摘要：本文简述了同位素纯硅材料在新领域中的应用，并回顾早期关于稳定同位素硅-28（^{28}Si）的获得和进行的一些相关实验。针对在计量单位-千克的重新建立过程中，利用硅-28 精确测量阿伏伽德罗常数的问题，本文根据相关理论和文献，推导了同位素丰度与晶格常数的关系，并据此估算了硅同位素丰度需要达到的要求。

关键词：稳定同位素；丰度；硅晶体；晶格常数；^{28}Si
中图分类号：TL92＋2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-7512(2022)01-0016-05
doi：10.7538/tws.2022.35.01.0016

Deviation of Silicon Lattice Constant due to Isotope Abundance

ZHANG Xiaozhang，ZHOU Mingsheng
（*Department of Engineering Physics*，*Tsinghua University*，*Beijing* 100084，*China*）

Abstract：Main applications of isotopic Silicon in new areas were briefly introduced. The work done by the author's institute on Silicon isotope separation and measurement of ^{28}Si epitaxial wafer and diodes in early year was presented. For precisely measurement of Avogadro constant as basic metrology unit of kilogram using ^{28}Si，relation of isotope abundance and lattice constant deviation was reduced. Examples were calculated using the relation，thus the requirement of Silicon abundance was estimated.

Key words：stable isotope；abundance；Silicon crystal；lattice constant；^{28}Si

随着材料科学和相关技术的迅猛发展，人们对于新型材料的应用愈加精致和高要求。比如半导体芯片刻蚀精度已经达 3 nm。因此，对于材料本身纯度要求很高，同时还提出了核纯材料在相关领域的应用问题。

稳定同位素不具有放射性[1]，因此不需要任何有关放射性的操控和防护措施。目前，稳定同位素常用做示踪剂，用于标记化合物，研究食品安全和人体健康等。相比之下，在其他方面的应用更多处于探索阶段。

不同的稳定同位素由于中子数不同引起质量数不同，在微观尺度上存在物理性能差别。这些微观性质区别是否导致宏观性质不同，也是被关注的问题。如元素不同的稳定同位素热导率存在着差别，而量子性质不同（如核自旋）会导致量子层面的操控存在差异，这为正在兴起的量子信息技术和量子电子技术带来新的发展方向。

收稿日期：2021-10-27；修回日期：2021-12-21

据报道[2]，用纯硅-28 制成的半导体器件，具有天然硅所不可比拟的优点：热导率可增加、门电压更低、开关速度更快等。由此可制成高速 CPU、大功率器件、高性能传感器等。

Plekhanov[3]指出：同位素硅材料在量子光学、量子计算和量子信息储存方面有应用前景。Plekhanov 还叙述了一种光纤，在光纤芯和包层采用不同硅同位素纯材料，据称可以减小晶格之间错位和应力不一致。他还指出同位素纯硅可制成单色光学芯片（monothilic optical chip）。同位素半导体材料在自旋电子学的基础和应用研究中也具有重要的地位，已有研究报道了利用硅同位素进行量子计算方面的进展[4]。

目前国内学者在关于同位素硅的应用研究方面主要有：北京航空航天大学研究薄膜导热性能的同位素效应[5]；东南大学与国外合作研究硅同位素在晶格传热方面的影响[6]。他们采用分子力学计算软件对问题进行数值模拟，在基础问题和实验方面的研究很少。

本文首先简要回顾早期在硅同位素方面进行的若干工作[7]，进而对同位素丰度差别引起晶格常数偏移的关系进行推导，结果可用于评估硅的晶格常数测量中同位素丰度的影响。

1　硅同位素材料的获得和早期相关实验

在 1999 年，为了探讨稳定同位素在材料科学方面应用的可能性，采用离心分离的方法，以 $SiHCl_3$ 作为工作气体，获得了约15 g硅-28 丰度达到 99.5％的 $SiHCl_3$ 气体。

在超高真空分子束沉积设备中，利用这些 $SiHCl_3$ 气体在普通 4 英寸硅片上外延生长了 $>1\ \mu m$ 的硅-28 单晶层，还用同样工艺生长了天然硅外延层作为“陪片”。之后，利用微电子加工设备在硅-28 片和“陪片”上刻蚀出二极管。

由于同位素纯硅外延薄膜只有 1 μm 左右，而且衬底是天然单晶硅材料，这给硅-28 热导率的测量带来困难。为此，调研了有关薄膜热导率检测的各种方法，经分析认为 3ω 法比较适用。在国内相关实验室的协作下，完成了两组硅-28 外延片和天然硅外延片热导率的对比实验，结果显示，室温下硅-28 的热导率比天然硅的热导率高约 30％。不过，该数据偏高于俄罗斯库尔恰托夫研究院与德国马普实验室合作得到的结果（约为 11％）[8]。同位素纯材料的热导率差别受温度影响较大，低温时很明显[9]。因而，如果希望发挥硅-28 器件更高的热导率，似乎在低温环境比较有利。

我们还对硅-28 制成的二极管进行了反向电压击穿实验，了解它们与同样工艺下用天然硅片“陪片”制成的二极管之间是否存在差别。根据两批共 7 次实验数据得到结果表明，硅-28 二极管的击穿电压比“陪片”二极管击穿电压高约 70％～80％[7]。

我们制造了硅-28 三极管，但测试方面困难诸多，未成功进行。对于这些外延片也曾做过俄歇分析和二次质谱分析对比，也未能获得有用的结果。

2　晶格常数与同位素丰度的关系

目前，硅同位素已经付诸于应用的重要例子是一项推动国际计量基本单位“公斤”定义的研究。由于 1889 年采用的铂铱合金千克原器存在 $\frac{\Delta M}{M}\approx 5\times 10^{-8}$ 的不稳定性，国际度量衡组织多年前就发动各国对“公斤”进行重新定义。在提议的方法中，有一种是通过精确测定阿伏加德罗（Avogadro）常数，从而定义“公斤”为：$1\ 000\times N_A\times {}^{12}C$原子量，其中 N_A 为阿伏加德罗常数，${}^{12}C$是碳-12。

对于一定条件下的固体，阿伏加德罗常数与晶格常数之间的关系是：

$$N_A = \frac{Mn}{\rho a_0^3} \tag{1}$$

其中 a_0 是硅的晶格常数，M 是摩尔质量，n 是晶胞中硅原子的个数，ρ 是该晶胞的宏观密度。所以，晶格常数的精确测量是获得阿伏伽德罗常数的重要内容。

人们采用布拉格提出的 X 射线衍射法测量晶体的晶格常数，所用晶体主要考虑用硅，测量的精度要求使最后“公斤”的不确定度达到 1×10^{-8}。天然硅含有不同质量的硅同位素（92.23％ 硅-28，4.67％硅-29，3.10％硅-30），

在制成单晶硅球后，晶格常数测量精度极限受到限制，所以，需要采用高丰度的硅-28。在实验方面的研究见参考文献[10]的综述。与此同时，学者们还进行相关理论计算，包括经典分析方法和现代的数值计算技术[11]。

为了得到更加清晰的概念和关系，本文从固体物理基础出发，并参考相关文献探索推导出同位素丰度对于晶格常数影响的表达式。

经过文献分析，认为首先需要从固体中晶格的能量出发进行推导。有几种表达晶格能量的模型[12]。经典统计的能量均分定理可得到总能量为：

$$E = 3N\mathrm{k_B}T \tag{2}$$

其中 E 为 N 个晶格原子的总能量，$\mathrm{k_B}$ 为玻尔兹曼常数，T 为绝对温度。

量子理论则把单一晶格简谐振动本征值表示为：

$$\left(n_\mathrm{j} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\mathrm{j} \tag{3}$$

其中在振动角频率为 ω_j 下有 n_j 个晶格原子，j 为整数，$\hbar$为普朗特常数。

考虑到玻尔兹曼分布后，均值能量为：

$$\bar{E}_\mathrm{j} = \frac{\sum\limits_{n_\mathrm{j}=0}^{\infty} n_j\,\hbar\omega_\mathrm{j}\,\mathrm{e}^{-\frac{n_\mathrm{j}\hbar\omega_\mathrm{j}}{\mathrm{k_B}T}}}{\sum\limits_{n_\mathrm{j}=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{n_\mathrm{j}\hbar\omega_\mathrm{j}}{\mathrm{k_B}T}}} \tag{4}$$

经变换并对 n_j 求和可得[12]：

$$\bar{E}_\mathrm{j} = \frac{\hbar\omega_\mathrm{j}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_\mathrm{j}}{\mathrm{k_B}T}} - 1} \tag{5}$$

爱因斯坦假设所有振动模态频率相同，即 $\omega_\mathrm{j}=\omega$，则对于 N 个晶格原子，总能量为：

$$E = 3N\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k_B}T}} - 1} \tag{6}$$

德拜进而考虑了模态频率的分布，从而得到了总能量：

$$E = \frac{9N\mathrm{k_B}T}{(\theta_\mathrm{D}/T)^3}\int_0^{\omega_\mathrm{D}}\frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1}\mathrm{d}x \tag{7}$$

其中：

$$x = \frac{\hbar\omega}{\mathrm{k_B}T} \tag{8}$$

θ_D 是德拜温度，$\omega_\mathrm{D} = \mathrm{k_B}\theta_\mathrm{D}/\hbar$是一截止频率。

所以，有式(2)、式(6)和式(7)三种晶格动能的表示方法。经典统计方法的式(2)在温度较高条件下与实际情况符合较好。式(6)和式(7)除了考虑温度的影响外，其频率与原子质量有关，适合进一步研究同位素质量的影响。式(6)和式(7)之间的差别主要体现在 T 趋于0时。此时，德拜模型式(7)得到的晶体热容 C_v 更接近实验证明的结论：即正比于 T^3。

依据所得到的晶格能量表达式，可以求导晶格常数因为同位素质量变化的差别：

设晶格自由能：

$$F = U + E \tag{9}$$

其中 U 为势能，E 为热振动的动能。

压强为：

$$P = -\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V} - \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V} \tag{10}$$

把势能在其最小值附近展开：

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V} = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_{V_\mathrm{o}} + \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\right)_{V_0}\mathrm{d}V + \cdots \tag{11}$$

考虑到势能最小值处导数为零，并忽略小量，则有：

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V} \approx \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\right)_{V_0}\mathrm{d}V \tag{12}$$

动能 E 与体积 V 变化的关系可以用式(6)求导：

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V} = 3N\left[\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k_B}T}} - 1} - \frac{\hbar^2\omega^2\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k_B}T}}}{\mathrm{k_B}T(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{\mathrm{k_B}T}} - 1)^2}\right]\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega\,\mathrm{d}V} \approx \frac{E}{\mathrm{d}V}\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega} \tag{13}$$

其中，在 T 较小时，略去了方括号中后一项。

设外加压强为零，得到：

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\right)_{V_0}\mathrm{d}V \approx -\frac{E}{\mathrm{d}V}\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega} \tag{14}$$

假设平衡条件下具有8个硅原子构成的立方体晶格体积 V_0 和晶格常数 a_0 之间关系为：

$$V_0 = a_0^3 \tag{15}$$

则有：

$$\mathrm{d}V \approx (3a_0^2)\mathrm{d}a \tag{16}$$

而模态频率 ω 认为与晶格原子质量 M 有关[13]：

$$\omega \sim 1/\sqrt{M} \tag{17}$$

则有：

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega} = -\frac{\mathrm{d}M}{2M} \tag{18}$$

于是：

$$\frac{\mathrm{d}a}{a_0} \approx \frac{E}{6\left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}V^2}\right)_{V_0} V_0 \mathrm{d}V} \frac{\mathrm{d}M}{M} = \frac{E}{6K\mathrm{d}V} \frac{\mathrm{d}M}{M} \tag{19}$$

其中 $K=\left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}V^2}\right)_{V_0} V_0$ 是材料的体变模量[12]。再把式(16)代入式(19)中的 $\mathrm{d}V$，最后得到：

$$\left(\frac{\mathrm{d}a}{a_0}\right)^2 \approx \frac{E}{18KV_0} \frac{\mathrm{d}M}{M} \tag{20}$$

所以，可以用式(20)估计同位素质量 M 和其质量差 $\mathrm{d}M$ 对晶格常数的影响。这里的质量 M 认为应该考虑为等效质量[10]。假定由于不同丰度的同位素组成的硅，其等效质量可以表达为：

$$M = f_{28}M_{28} + f_{29}M_{29} + f_{30}M_{30} \tag{21}$$

其中 f_{28} 表示硅-28 的丰度，M_{28} 表示硅-28 的摩尔质量，其他类推。

式(20)和(21)看似不复杂，但要由他们求得晶格常数随同位素丰度变化时还涉及一些未定参数，包括体变模量 K、晶格能量 E、晶格体积 V_0、德拜温度 θ_D 等参数的确定。

考虑到能量的表示方面，虽然式(19)基于式(6)得到，但由于式(6)的 ω 难以给定，所以 E 采用德拜模型式(7)计算得到。查阅硅材料的相关参数，设定体变模量 $K=97.6$ GPa，晶格常数 $a_0=5.428\times10^{-10}$ m，德拜温度 $\theta_D=645$ K，原子数目 $N=8$，德拜积分部分保守设最大值 6.5，采用多数文献的做法假设 $T=1$ K。硅-28 丰度设为 99.5%，剩下的丰度简单设硅-29和硅-30 丰度都是 0.25%。计算得到：

$$\frac{\mathrm{d}a}{a} \approx 4.8\times10^{-9}$$

这一结果能满足国际组织对阿伏伽德罗常数测量精度的要求。如果对于天然硅，则计算得到 $\frac{\mathrm{d}a}{a}\approx1.8\times10^{-8}$，未能满足小于 1×10^{-8} 的要求。

3　小结

本文讨论了同位素纯硅在前沿科技领域的可能应用，介绍了本研究所早期在硅同位素分离和性能测试方面的工作。基于固体物理相关理论，详细推导了硅同位素丰度对晶格常数影响的关系式。利用得到的关系式，计算了两种不同丰度含量的硅晶体可能的晶格常数偏移，从而估算了采用阿伏伽德罗常数定义“公斤”时对硅同位素丰度的要求。

公式(20)的推导是一种尝试，其应用条件也存在限制，比如对 T 作了低温小量的前提假设，所以结果只在低温(比如 $T<\theta_D/30$)有用。计算过程中一些参数由于资料所限未能考虑温度影响，包括体变模量 K、晶格体积 V_0 也只是简单假设为常数。这样，如果 $T=10$ K，其他参数不变下计算得到硅-28 丰度需要提高到 99.99%以上。虽然这一要求很高，但似乎比文献[10]的估计略为乐观。

我们认为，通过把有些参数设为常数并在低温条件下，利用式(20)作为同位素丰度影响的数量级或者相对量的估计应为合理。

参考文献：

[1]　巴朗诺夫 V U. 同位素[M]. 王立军，译. 北京：清华大学出版社，2004.

[2]　MacDonald W. Engineering new semiconductor materials[J]. Chemical Engineering, 1998: 39-43.

[3]　Plekhanov V G. Isotope effects in solid state physics[M]. San Diego: Academic Press, 2001.

[4]　Thewalt L M W, Yang A, Steger M, et al. Direct observation of the donor nuclear spin in a near-gap bond excitation transition: ^{31}P in highly enriched ^{28}Si[J]. J Applied Physics, 2007(101): 081724.

[5]　Yang Z Y, Feng R, Su F, et al. Isotope and strain effects on thermal conductivity of silicon thin film[J]. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2014, 64: 204-210.

[6]　Chen Y F, Wang G D, Li D Y, et al. Thermal expansion and isotopic composition effects on lattice thermal conductivities of crystalline silicon [R]// ASME 2006 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Chicago: Heat Transfer Division, 2006: 393-399.

[7]　张小章，周明胜，邓宁. 同位素纯硅半导体器件研制及性能测试[R]// 核学会年会论文集. 乌鲁木齐：原子能出版社，2005.

[8]　Inyushkin A V, Taldenkov A N, Gibin A M, et

al. On the isotope effect in thermal conductivity of silicon[J]. Phy Stat Sol, 2004, 1(11): 2995-2998.

[9] Widulle F, Raf T, Konuma M, et al. Isotope effects in elemental semiconductors: a Raman study of silicon[J]. Solid State Communications, 2001, 118: 1-22.

[10] Becker P. History and progress in the accurate determination of the avogadro constant[J]. Reports on Progress in Physics, 2001, 64: 1945-2008.

[11] Herrero C P. Isotopic effect on the lattice constant of silicon a quantum monte carlo simulation[J]. Physica Status Solidi, 2000, 220(2): 857-867.

[12] 黄昆,韩汝琦. 固体物理[M]. 北京:高等教育出版社,1988.

[13] Herrero C P, Ramírez R, Cardona M . Isotope effects on the lattice parameter of cubic SiC[J]. Physical Review B Condensed Matter, 2009, 79(1): 012301.