

## ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

*В. И. Ожогин<sup>а\*</sup>, Н. А. Бабушкина<sup>а</sup>, Л. М. Белова<sup>а</sup>,  
А. П. Жернов<sup>а</sup>, Ю. Халлер<sup>б†</sup>, К. Ито<sup>б†</sup>*

<sup>а</sup> *Институт молекулярной физики  
Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

<sup>б</sup> *Калифорнийский Университет в Беркли и  
Национальная Лаборатория им. Лоуренса в Беркли  
Беркли, 94720 Калифорния, США*

Поступила в редакцию 11 июня 1998 г.

Впервые экспериментально и теоретически изучено различие в температурном поведении линейных коэффициентов теплового расширения монокристаллов, выращенных из изотопически высокообогащенного и натурального германия. Сравнение данных для кристаллов  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{nat}\text{Ge}$  обнаруживает значительное влияние изотопического состава в широком диапазоне температур 30–230 К.

Многие проблемы теории теплового расширения кристаллических решеток хорошо изучены (см., например, монографию [1]). Однако, насколько нам известно, вопрос о коэффициенте  $\alpha$  теплового расширения для кристаллов, различающихся только изотопическим составом, не исследовался. В настоящей работе впервые проведено экспериментальное, а также теоретическое исследование поведения коэффициента  $\alpha$  в зависимости от изотопического состава в широком интервале температур. Конкретно рассмотрены натуральный ( $^{nat}\text{Ge}$ ) и высокообогащенный  $^{70}\text{Ge}$  (99.99%) образцы германия.

Зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha$  от температуры  $T$  во многих случаях диктуется температурным поведением теплоемкости. Объясняется это тем, что обычно интегральный фактор Грюнайзена  $\gamma$  (чувствительный к параметрам ангармонического силового межатомного взаимодействия) слабо зависит от  $T$ . Для германия же зависимость  $\gamma$  от  $T$  весьма существенна. При этом, поскольку  $\gamma(T)$  является функцией знакопеременной, для Ge качественно поведение  $\alpha(T)$  определяется в первую очередь фактором Грюнайзена, а не теплоемкостью [1].

В случае кинетических явлений возможны два типа изотопических эффектов, различающихся линейной и квадратичной зависимостью от разности масс изотопов. При этом линейные эффекты определяются изменением фононного спектра при изменении изотопического состава. Квадратичные эффекты связаны с нерегулярным распределением изотопов и обуславливают появление дополнительного релаксационного механизма рассеяния фононов (и электронов). Применительно к теплопроводности германия

\*E-mail: ozhogin@imp.kiae.ru

†E. Haller, K. Itoh, University of California at Berkeley and Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720, USA.

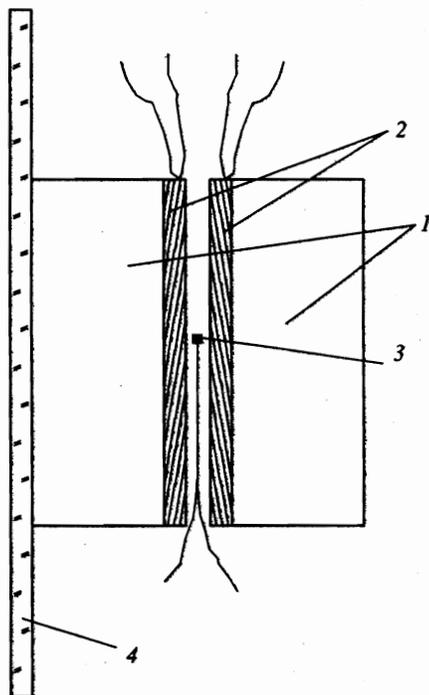


Рис. 1. Схема монтажа образцов: 1 — образец и эталон; 2 — датчики сопротивления; 3 — термопара; 4 — кварцевый штот, к которому блок с образцами крепится тонкой нейлоновой нитью

их роль исследована, например, в [2] и [3]. В случае же теплового расширения и линейные, и квадратичные зависимости от разности масс изотопов появляются только из-за изменения фононного спектра.

**Экспериментальное обнаружение изотопического эффекта в тепловом расширении германия.** Нами впервые проведены измерения температурной зависимости разности коэффициентов линейного теплового расширения химически чистых и структурно совершенных монокристаллов германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{\text{nat}}\text{Ge}$  в широком температурном интервале 30–230 К. Согласно масс-спектрометрическим измерениям содержание основного изотопа в монокристаллах  $^{70}\text{Ge}$  составило не менее 99,99%. При этом измерение холловской проводимости в нем показало, что суммарная концентрация электрически активных примесей не превышает  $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  [2]. Монокристалл  $^{\text{nat}}\text{Ge}$  является смесью из пяти изотопов со средней массой 72,59.

Тепловое расширение образцов изучалось с использованием тензометрического dilatометра. Регистрирующая часть его состояла из мостовой схемы. В данном методе на измерительной вставке обычно монтируются исследуемый и эталонный образцы с приклеенными одинаковыми стандартными датчиками сопротивлений (провод Ni-Cu-Cr, диаметр 30 мкм,  $R = 100 \text{ Ом}$ ). При изменении температуры деформация датчиков оказывается различной вследствие разного расширения образцов, что приводит к различному изменению их сопротивлений и к разбалансу моста. Чувствительность данной методики  $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ . Измерение температурной зависимости теплового расширения проводилось при скорости нагрева образцов не более 0,3 К/мин. Датчиком температуры служила термопара медь-железо (Cu + 0,05%Fe)—медь. Монтаж образцов показан на рис. 1. В принципе погрешность эксперимента может зависеть от технологии на-

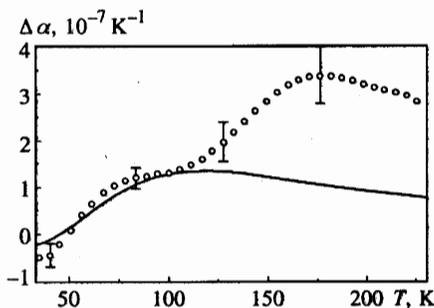


Рис. 2. Температурная зависимость фактора  $\Delta\alpha = \alpha_c(M_{c1}) - \alpha_c(M_{c2})$ , где  $M_{c1}=72.59$ ,  $M_{c2}=70$ ; сплошная линия — теория, точки — эксперимент

клеивания датчиков, от температурного интервала, в котором проводятся измерения. Дополнительные измерения показали, что она не превышает 5%.

Качество измерительной системы было проверено по стандартному образцу чистой меди, для которой хорошо известны значения коэффициента теплового расширения. Полученные нами данные для меди (при измерении относительно кварца) отличались от известных не более чем на 5% для температур 20–80 К [1].

В данной работе для увеличения надежности получаемых результатов измерялась непосредственно разница коэффициентов теплового расширения химически чистых монокристаллов  $^{nat}\text{Ge}$  и  $^{70}\text{Ge}$ . Образцы натурального и изотопически чистого германия монтировались в двух плечах измерительного моста. В этом случае измеряемый дисбаланс моста пропорционален разности тепловых расширений двух образцов,  $^{nat}\text{Ge}$  и  $^{70}\text{Ge}$ .

Образцы были вырезаны из монокристаллов германия в форме параллелепипедов  $5 \times 4 \times 2 \text{ мм}^3$ , самые длинные ребра которых были направлены вдоль оси кристалла [100].

С помощью этой установки измерялось относительное тепловое удлинение образца  $\Delta l/l$ . Интересующий нас коэффициент теплового расширения  $\alpha = (1/l)(dl/dT)$  рассчитывался посредством компьютерного дифференцирования зависимости  $\Delta l/l$  от  $T$ .

Результаты измерения значений разности  $\Delta\alpha$  коэффициентов теплового расширения двух монокристаллов представлены на рис. 2. Разброс значений  $\Delta\alpha$  от  $T$  оказался  $\sim 20\%$  после дифференцирования по  $T$  экспериментальных данных. Большой разброс значений  $\Delta\alpha(T)$  связан с тем, что измеряется температурная зависимость разности мало отличающихся друг от друга величин тепловых расширений  $\Delta l/l$  двух монокристаллов ( $^{nat}\text{Ge}$  и  $^{70}\text{Ge}$ ). Кривая  $\Delta\alpha(T)$  на рис. 2 сглажена полиномом. Абсолютная квадратичная ошибка полученных таким образом значений  $\Delta\alpha(T)$  в области температур 60–200 К составила  $\sim 20\%$ , а в области низких температур  $\sim 30\text{--}40\%$ . Ошибки могут быть связаны также с ограниченными возможностями регулирования температурного режима данной установки, например с недостаточно малой скоростью сканирования температур при измерении температурной зависимости относительного теплового расширения германия.

Теоретическое рассмотрение теплового расширения в линейном приближении по разности масс изотопов. В квазигармоническом подходе и линейном по разности масс изотопов приближении в случае кубических кристаллов линейный коэффициент теплового расширения  $\alpha$  задается посредством соотношений [4]

$$\alpha(T) = \frac{1}{3\Omega_0 B_0} \sigma(T), \quad (1)$$

$$\sigma(T) = \sum_l \gamma(l) C_l(T), \quad C_l(T) = \frac{1}{T^2} \omega^2(l) n(\omega(l)) [n(\omega(l)) + 1]. \quad (2)$$

Здесь  $\omega(l)$  — фононная частота моды  $l$  с квазиимпульсом  $\mathbf{f}$  и поляризацией  $j$ , т. е.  $l = \{\mathbf{f}, j\}$ ;  $n(\omega)$  — распределение Планка.  $\gamma(l)$  — парциальный фактор Грюнайзена, т. е. по определению

$$\gamma(l) = - \left. \frac{\partial \ln \omega(l)}{\partial \ln \Omega} \right|_{\Omega=\Omega_0}. \quad (3)$$

Через  $C_l$  обозначена теплоемкость моды  $l$ .  $\Omega_0$  — равновесный объем элементарной ячейки решетки и  $B_0$  — модуль всестороннего сжатия при  $T = 0$ . Постоянные Больцмана и Планка положены равными 1.

Выражение (1) можно представить в форме

$$\alpha(T) = \frac{1}{3\Omega_0 B_0} \gamma(T) C_L(T), \quad (1')$$

где  $\gamma(T)$  — интегральный фактор Грюнайзена и  $C_L(T) = \sum_l C_l(T)$  — решеточная теплоемкость.

Обратим внимание на то, что для любого изотопического состава для конкретной моды выполняется равенство

$$M_c \omega^2(l) = \varphi(l), \quad (4)$$

причем величина эффективного силового параметра  $\varphi(l)$  не зависит от значения средней массы  $M_c$ . По определению,

$$M_c = \sum_i c_i M_i,$$

где  $c_i$  — концентрация и  $M_i$  — масса изотопов сорта  $i$ .

Зафиксируем конкретный изотопический состав посредством индекса  $c_0$ . Тогда с учетом (1) и (4) для произвольного изотопического состава, который маркируем индексом  $c$ , имеем универсальное соотношение вида

$$\alpha_c(T) = \alpha_{c_0}(T'), \quad T' = T \sqrt{M_c/M_{c_0}}. \quad (5)$$

В заключение раздела несколько слов относительно общего случая ангармонической кристаллической решетки. В такой решетке частота моды  $\tilde{\omega}(l)$  представляет собой сумму гармонического и ангармонического вкладов:

$$\tilde{\omega}(l, T) = \omega(l, \Omega) + \Delta^{(a)}(l, \Omega). \quad (6)$$

Величина  $\Delta^{(a)}$  определяется стандартными ангармоническими процессами третьего и четвертого порядков [5, 6]. При этом выражение для ангармонической поправки к фактору Грюнайзена  $\gamma(l)$  имеет следующий вид:

$$\Delta \gamma^{(a)}(l, T) \approx \Delta \Omega(T) \frac{\partial \gamma(l)}{\partial \Omega_0} - \frac{\partial \{\Delta^{(a)}(l)/\omega(l)\}}{\partial \Omega_0}. \quad (7)$$

Здесь  $\Omega(T) = \Delta\Omega(T) + \Omega_0$  — объем элементарной ячейки.

Эффекты второго порядка по разности масс изотопов в настоящей работе не рассматривались, поскольку как показывает оценка, применительно к германию их роль малосущественна.

**Сравнение теории с экспериментом.** С использованием соотношений (1)–(3), (5) были выполнены расчеты коэффициентов  $\alpha(T)$  для кристаллов германия со средними массами 72.59 и 70. При этом частоты фононных мод  $\omega(l)$  определялись в рамках теории Борна—Кармана. Использовались значения параметров силового взаимодействия, которые были получены в [7] подгонкой под данные эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов. Использовались также значения парциальных факторов Грюнайзена  $\gamma_l$ , найденные в [8] в рамках микроскопической модели зарядов на связях. Кроме того, были взяты следующие значения для постоянной решетки  $a_0$  и модуля сжатия  $B_0$ :  $a_0 = 5.658 \text{ \AA}$ ,  $B_0 = 0.772 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$  [9].

Результаты расчетов показаны на том же рис. 2, на котором приведены экспериментальные данные. Представлены разностные кривые  $\Delta\alpha = \alpha(M_{c1}) - \alpha(M_{c2})$  для кристаллов германия с массами ( $M_{c1}, M_{c2}$ ) соответственно равными 72.59 и 70. Как непосредственно видно, имеет место разумное согласие теории с экспериментом в интервале температур  $\sim 30$ –100 К. В области более высоких температур согласие неудовлетворительное.

В нашей работе была обнаружена достаточно большая величина изотопического эффекта в тепловом расширении германия. В температурном интервале от 75 до 125 К величина  $\Delta\alpha/\alpha$  достигает 10%. Данные для  $\alpha$  в  $^{nat}\text{Ge}$  заимствованы из [1]. Согласно приведенным выше расчетам, при более высоких температурах величина  $\Delta\alpha$  не должна превышать нескольких процентов.

Были выполнены также оценки ангармонических поправок к парциальным факторам Грюнайзена в модели работы [8] на основе формул (6), (7). Отметим, что для большинства мод параметры  $\gamma^{(a)}(l) = \gamma(l) + \Delta\gamma^{(a)}(l)$  растут с температурой. Перенормировки за счет ангармонизма, например при  $T \approx 150 \text{ К}$ , составляют около 4%. В случае же мягких поперечных мод ситуация нестандартная. Соответствующие ей значения  $\gamma^{(a)}$  за счет ангармонизма уменьшаются по модулю при той же температуре 150 К приблизительно в 1.3 раза. При этом расчет приводит к значению  $\Delta\alpha = \alpha_c(M_{c1}) - \alpha_c(M_{c2}) = 0.142 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  вместо  $0.121 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , которое получается в квазиангармоническом подходе. Таким образом, при учете ангармонизма количественное описание экспериментальных данных улучшается, но расхождение все еще остается значительным.

Отметим, что теоретические расчеты дают результаты, заниженные по сравнению с экспериментальными данными. Возможно это связано с тем, что химическая чистота монокристаллов германия  $^{nat}\text{Ge}$  и  $^{70}\text{Ge}$  немного различается. Согласно [10], коэффициент теплового расширения для Ge может различаться для образцов с разной концентрацией примесей. Кроме того, модель работы [8] также нуждается в дальнейшем развитии и уточнении.

Подведем итоги. Впервые была измерена температурная зависимость разности коэффициентов линейного теплового расширения химически чистых монокристаллов германия  $^{nat}\text{Ge}$  и  $^{70}\text{Ge}$ . Мы нашли, что имеет место разумное согласие теории с экспериментом в области температур  $\sim 30$ –100 К. При более высоких температурах согласие неудовлетворительное. Учет ангармонического взаимодействия фононных мод в некоторой степени сближает теорию с экспериментом.

Авторы благодарят Е. А. Чистотину за помощь в обработке результатов эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (проект 96-0546) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-15-96738).

## Литература

1. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*, Наука, Москва (1974).
2. В. И. Ожогин, А. В. Инюшкин, А. Н. Талденков и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 463 (1996).
3. M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin et al., Phys. Rev. B **56**, 9431 (1997).
4. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Физматгиз, Москва (1963), с. 312.
5. М. А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Москва (1967).
6. Дж. Рейсленд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975).
7. A. D. Zdetsis and C. S. Wang, Phys. Rev. **19**, 2999 (1979).
8. R. Eryigit and I. P. Herman, Phys. Rev. **53**, 7775 (1996).
9. Г. Лейбфрид, Н. Бройер, *Точечные дефекты в металлах*, Мир, Москва (1981).
10. В. В. Жданова, ФТТ **5**, 3341 (1963).