Тепловое расширение кристаллической решетки германия с разным изотопическим составом

© А.П. Жернов

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия
Институт сверхпроводимости и физики твердого тела,
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 11 марта 1998 г.)

Анализируется коэффициент линейного теплового расширения кристаллической решетки германия в случае разного содержания изотопов.

Многие проблемы теории теплового расширения кристаллических решеток хорошо изучены (см., например, монографию [1] и обзор [2]). Однако, насколько нам известно, вопрос об особенностях поведения коэффициента теплового расширения α для кристаллов, которые имеют разный изотопический состав, не исследовался. С учетом сказанного в настоящей работе обсуждаются для α эффекты первого порядка по разности масс изотопов.

Обратим внимание на то, что в случае классической статистики значение коэффициента теплового расширения нечувствительно к изотопическому составу. Изменение величины $\alpha(T)$ при варьировании содержания изотопов разных сортов в кристалле — это квантовый эффект [3].

В работе используется стандартное квазигармоническое приближение. Иными словами, учитывается зависимость параметра решетки a от температуры T. Суть дела в том, что реально из-за ангармонизма энергия межатомного взаимодействия, а также связанные с нею динамические силовые параметры и частоты фононных мод ω_l (индекс l маркирует моды) зависят от параметра $a(T)$. В гармоническом же приближении частоты ω_l не зависят от $a(T)$. В рассматриваемом квазигармоническом подходе в разложении потенциальной энергии по смещениям отбрасываются члены выше второго порядка. При этом часть ангармонических эффектов оказывается учтенной вследствие зависимости a от T и ω_l от a.

В качестве конкретного примера обсуждаются особенности изменения значений величин α при варьировании изотопического состава в широком интервале температур для кристаллов германия.

Данная работа была инициирована проводящимися в группе В.И. Ожогина исследованиями свойств химически чистых и изотопически высокообогащенных кристаллов германия. Выполнены измерения теплопроводности [4,5]. Проводятся исследования других свойств.

1. Тепловое расширение и фактор Грюнайзена 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 α задается посредством соотношений (см., например, [3,6,7])

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

$$\sigma(T) = \sum_l \gamma(l) C_l(T),$$

$$C_j(T) = \frac{1}{T^2}\omega^2(l) n\big(\omega(l)\big)\big[n\big(\omega(l)\big) + 1\big]. \tag{1a}$$

Здесь $\omega(l)$ — фононные частоты l-мод с квазиимпульсом f и поляризацией j, т. е. $l = \{\mathbf{f}, j\}$, $n(\omega)$ — распределение Планка, $\gamma(l)$ — парциальный фактор Грюнайзена. По определению

$$\gamma(l) = -\big\{\partial \ln \omega(l)/\partial \ln \Omega\big\}_{\Omega=\Omega_0}.$$

Посредством его учитывается тот факт, что зависимость частот различных мод от объема $\Omega(T) \sim a^3(T)$ неодинакова. Через C_l обозначена теплоемкость l-моды. Кроме того, выше принято, что Ω_0 — равновесный объем элементарной ячейки решетки, B_0 — модуль всестороннего сжатия при $T = 0$. С целью сокращения записи постоянные Больцмана и Планка положены разными единице.

Обратим внимание на то, что равновесный объем ячейки (и параметр ее) при $T = 0$ за счет нулевых колебаний атомов зависит от средней массы смеси изотопов. Можно показать, что соответствующая поправка к Ω_0 описывается формулой

$$\delta\Omega_0 = \Omega_0 - \Omega_0' \approx \frac{\Sigma_l \gamma(l)\omega(l)}{2B_0}. \tag{2}$$

В (2) Ω_0' — объем ячейки, который определяется только упругой энергией кристалла.

Отметим также, что в любом изотопическом составе для конкретной моды выполняется равенство

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

причем величина эффективного силового параметра $\varphi(l)$ не зависит от значения средней массы M_c. При этом

$$M_c = \sum_i c_i M_i,$$

где c_i — концентрация, M_i — масса изотопов i-сорта.

Зафиксируем для определенности конкретный изотопический состав посредством индекса c_0. Тогда с учетом (3) для произвольного изотопического состава, который маркируем индексом c, имеем универсальное соотношение вида

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

Если фактор $\gamma(l)$ при малых и больших частотах близок к некоторому среднему значению $\gamma_a = \text{const}$, то вместо (1) получаем для коэффициента теплового расширения выражение вида

$$\alpha(T) \approx \frac{1}{3\Omega_0 B_0}\gamma_a C_L(T), \tag{4}$$

где C_L — теплоемкость кристаллической решетки.

Наряду с $\alpha(T)$ рассматривают также фактор Грюнайзена $\gamma(T)$, который представляет собой средневзвешенную функцию вкладов отдельных мод. По определению (см., например, [1,7])

$$\gamma(T) = \frac{\sigma(T)}{C_L(T)} = \frac{\Sigma_l \gamma(l) C_l(T)}{\Sigma_l C_l(T)}. \tag{5}$$

Напомним, что, поскольку с понижением температуры уменьшается интервал возбужденных частот, из-за различия парциальных величин $\gamma(l)$ при низких и высоких частотах возникает зависимость γ (5) от температуры.

Как уже отмечалось, температурная зависимость коэффициента теплового расширения во многих случаях определяется температурным поведением теплоемкости, т. е. формулой (4). Связано это с тем, что обычно фактор Грюнайзена сравнительно слабо зависит от температуры. В общем случае зависимость γ от T весьма существенна.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда имеются два кристалла со средними массами M_c и $M_{c1} = M_c + \Delta M$. Относительное изменение величины коэффицента теплового расширения $\Delta\alpha_c(T) = \alpha(M_{c1}) - \alpha(M_c)$ в случае $|\Delta M| \ll M_c$, согласно (1) и (2), представляется в форме

$$\Delta\alpha_c \approx \alpha^{(1)}(M_c) + \alpha^{(2)}(M_c),$$

где

$$\alpha^{(1)}(M_c) = \alpha(M_c)\left(\frac{\Delta\gamma_c}{\gamma(M_c)} + \frac{\Delta C_c}{C_L(M_c)}\right),$$

$$\Delta\gamma_c(T) = \gamma(M_{c1}) - \gamma(M_c),$$

$$\Delta C_c(T) = C_L(M_{c1}) - C_L(M_c), \tag{6}$$

$$\alpha^{(2)}(M_c) = \alpha(M_c)\left(\frac{Z(M_c)}{Z(M_{c1})} - 1\right), \quad Z = \Omega_0 B_0. \tag{6a}$$

При этом

$$\alpha^{(2)}(M_c) \sim -\alpha(M_c)\rho\frac{\Delta M}{M_c},$$

где

$$\rho = \left(\frac{\Sigma_l \gamma(l)\omega(l)}{2B_0\Omega_0}\right)_{M=M_0}.$$

Прокомментируем соотношения (6) и (6a). Во-первых, характер зависимости $\Delta\alpha_c^{(1)}$ от T определяется различием фононных спектров кристаллов с массами M_c и M_{c1}. Если парциальные факторы Грюнайзена $\gamma(l)$ в целом несущественно отличаются от некоторых средних значений, то первым слагаемым можно пренебречь. В общем случае существенны оба слагаемых $\Delta\gamma_c$ и ΔC_c. Во-вторых, для германия фактор $\rho \approx 2 \cdot 10^{-3}$ и параметр $\Delta M/M_0$ может составлять несколько сотых. Таким образом, изменения в относительных единицах объема элементарной ячейки при $T = 0$ за счет варьирования изотопического состава $\sim 10^{-5}$. Как показывают конкретные оценки, в случае германия слагаемым $\alpha^{(2)}$ можно пренебречь по сравнению со слагаемым $\alpha^{(1)}$.

2. Изотопические зависимости коэффициента теплового расширения и фактора Грюнейзена для германия

Были выполнены расчеты изотопических зависимостей коэффициентов $\alpha(T)$ (1) и $\gamma(T)$ для германия. Частоты фононных мод $\omega(l)$ определялись в рамках теории Борна–Кармана. Использовались значения параметров силового взаимодействия, которые найдены были подгонкой под данные эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов в [8]. Далее для Ge значения парциальных факторов изотопического сдвига анализировались теоретически в работе [9] в рамках микроскопической модели зарядов на связях. Она основывается на том, что электронный заряд, который сосредоточен в центре химической связи, можно считать динамической величиной, влияющей на межатомное взаимодействие. Применение этой модели к Ge обусловлено тем, что с использованием ее можно смоделировать большой плоский участок дисперсионной кривой для акустических поперечных фононов.

При расчетах $\alpha(T)$ и $\gamma(T)$, поскольку парциальные факторы изотопических сдвигов определены в [9] только вдоль симметричных направлений, вместо интегрирования по зоне Брюллюэна интегрирование выполнялось вдоль симметричных направлений с использованием формулы Хаустона (см., например, [10]). Взяты были следующие значения для фигурирующих в теории параметров: постоянная решетки $a_0 = 5.658\,\text{Å}$, модуль сжатия $B_0 = 0.772 \cdot 10^{12}\,\text{dyn/cm}^2$ (см., например, [5]).

Результаты расчетов представлены на рис. 1 и 2. На них изображены кривые температурной зависимости, иллюстрирующие масштаб изотопических эффектов для факторов $\alpha(T)$ и $\gamma(T)$. Представлены разностные кривые $\Delta\gamma = \gamma(M_{c1}) - \gamma(M_{c2})$ и $\Delta\alpha = \alpha(M_{c1}) - \alpha(M_{c2})$ для кристаллов германия с массами (M_{c1}, M_{c2}), соответственно равными (76, 70) (высокообогащенные образцы) и (72.6, 70). Случай $M = 72.6$ отвечает натуральному составу. Качественно поведение фактора $\Delta\alpha(T)$ определяется значениями величины $\Delta\gamma(T)$. Однако, поскольку для коэффициента линейного теплового расширения

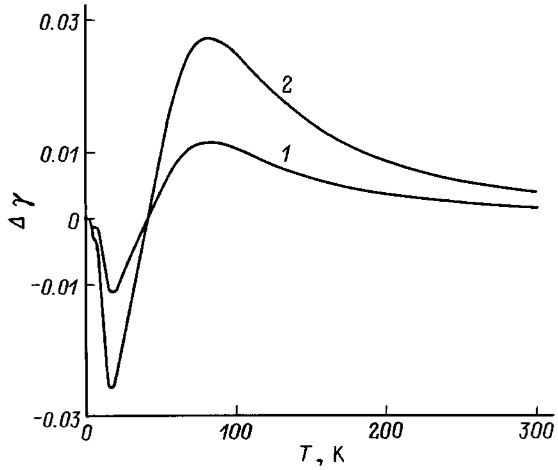

Рис. 1. Зависимость фактора $\Delta\gamma = \gamma(M_{c1}) - \gamma(M_{c2})$ от T. *1* — $M_{c1} = 72.6$, $M_{c2} = 70$, *2* — $M_{c1} = 76$, $M_{c2} = 70$.

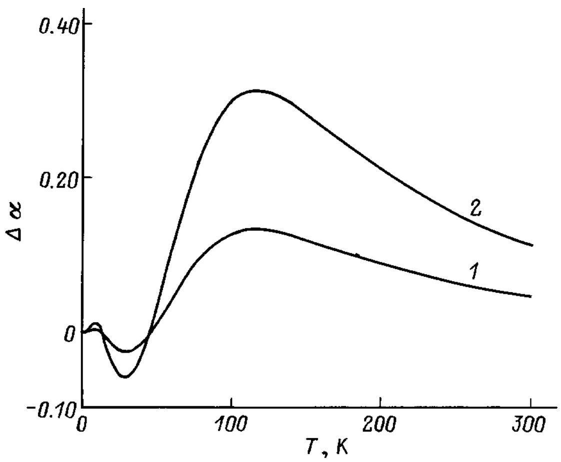

Рис. 2. Зависимость фактора $\Delta\alpha = \alpha(M_{c1}) - \alpha(M_{c2})$ от T. *1* — $M_{c1} = 72.6$, $M_{c2} = 70$, *2* — $M_{c1} = 76$, $M_{c2} = 70$.

изотопический эффект, согласно (6), диктуется одновременно перенормировками и параметра Грюнайзена, и решеточной теплоемкости C_L, относительные изменения для $\alpha(T)$ в целом более выражены, чем для $\gamma(T)$.

Отметим еще, что в температурных интервалах порядка нескольких градусов, в которых фактор Грюнайзена меняет знак, величина $\Delta\alpha/\alpha$ порядка 0.1. В остальной области температур соответствующие значения $\Delta\alpha/\alpha$ не превышают нескольких сотых.

Таким образом, работе в квазигармоническом подходе рассмотрено влияние изотопического состава на коэффициент теплового расширения кристаллов в линейном приближении по разности масс изотопов. Для германия качественно оценена в широком интервале температур роль вариации значения средней массы на факторы $\alpha(T)$ и $\gamma(T)$. При этом показано, что поведение фактора α в зависимости от T в отличие от стандартных кристаллов в существенной степени определяется перенормировкой фактора Грюнайзена.

Автор признателен С.М. Стипову и рецензенту за ценные замечания, а также Д.А. Жернову за помощь. Благодарю Ю.М. Кагана за обсуждения результатов.

Работа выполнена при поддержке со стороны В.И. Ожогина.

Список литературы

[1] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1979). 285 с.
[2] T.H. Barron, J.G. Collins, G.K. White. Adv. Phys. **29**, 609 (1980).
[3] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ГИЛ, М. (1963). 312 с.
[4] В.И. Ожогин, А.В. Инюшкин, А.Н. Толденков, Г.Э. Попов, Ю. Холлер, К. Ито. Письма в ЖЭТФ **63**, 463 (1996).
[5] M.A. Asen-Palmer, N. Bartcovsky, E. Gmellin, M. Cardona, A.P. Zhernov, A.V. Inushkin, A.N. Toldenkov, V.I.Oghogin, K.M. Iton, E.E. Haller. Phys. Rev. **B56**, 9431 (1997).
[6] Г. Лейбфрид, К. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИИЛ, М. (1963). 212 с.
[7] V.G. Vaks, E.V. Zarochentsev, S.P. Kravchuk, V.P. Safronov, A.V. Trefilov. Phys. Stat. Sol. **85**, 749 (1978).
[8] A.D. Zdetsis, C.S. Wang. Phys. Rev. **19**, 2999 (1979).
[9] Resul Eryigit, Irving P. Herman. Phys. Rev. **B53**, 7775 (1996).
[10] А.А. Марадудин, Э. Монтролл, Д.Ж. Вейсс. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. Мир, М. (1965). 384 с.