

Влияние изотопического беспорядка на теплопроводность германия в области максимума

© А.П. Жернов

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

(Поступила в окончательном виде 18 декабря 1998 г.)

Обсуждается вопрос о влиянии изотопического беспорядка на положение максимума теплопроводности германия. Рассмотрение проводится в рамках модели типа Каллавэя. Анализируются экспериментальные данные по теплопроводности натурального кристалла Ge и высокообогащенных кристаллов Ge⁷⁰.

Недавно в группе В.И. Ожогина получены химически чистые, совершенные и высокообогащенные кристаллы германия Ge⁷⁰ (с обогащением 99.99%). Одновременно были проведены измерения теплопроводности $K(T)$ как на высокообогащенном образце, так и на образцах Ge⁷⁰ с обогащением 96% и натуральном образце в широком интервале температур [1] (см. также [2]). Было обнаружено, что положение максимума теплопроводности на температурной шкале для германия "99.99" сдвинуто существенно вправо по сравнению с аналогичными образцами "96" и натурального германия.

Влияние изотопического беспорядка на теплопроводность $K(T)$ анализировалось во многих работах. Хорошо известно, что изотопический беспорядок существенно уменьшает теплопроводность диэлектрических монокристаллов (см., напр., [3–5]). Однако насколько нам известно, для кристаллов с сильно анизотропным фононным спектром, таким как, например, у германия, вопрос о положении максимума $K(T)$ в зависимости от изотопического состава ранее не обсуждался. Этот конкретный вопрос исследуется далее с учетом экспериментальных результатов [1].

1. Обобщенная модель Каллавэя

При рассмотрении теплопроводности обычно предполагают, что различные процессы рассеяния неравновесных фононов, а именно граничное рассеяние на стенках образца, упругое рассеяние, вызванное изотопическим беспорядком и примесями, а также неупругие ангармонические столкновения являются независимыми. При этом хорошо известно, что нормальные (N) ангармонические процессы рассеяния фононов, т.е. с сохранением квазиимпульса, сами по себе не приводят к конечному теплосопротивлению. Вместе с тем в интервале температур, где вымерзают резистивные с потерей квазиимпульса процессы рассеяния фононов на фононах (U -процессы), N -процессы могут определять структуру стационарного неравновесного распределения фононов, в результате чего их роль оказывается весьма существенной.

Принимая во внимание указанное, при анализе влияния различных релаксационных механизмов широко

используют результаты работы [6] (см. также [7]). В этой работе учтена специфическая роль N -процессов и получено простое и изящное выражение для коэффициента теплопроводности. Заметим, что в [8] была предпринята попытка рассмотреть разную значимость в формировании стационарного распределения низко- и высокочастотных групп фононов (при $T \rightarrow 0$ высокочастотные фононы должны находиться практически в равновесии и оказывать слабое воздействие на стационарное распределение).

Обратим внимание на то, что фононный спектр германия изучен весьма детально. Теоретические работы можно разделить на две группы. В первой — развиваются и модифицируются феноменологические модели. В другой — анализ проводится на основе теории функционала плотности с использованием приближений линейного отклика и "вмороженных" фононов (см., напр., [7,9]).

В данной работе будем рассматривать область относительно низких температур в районе максимума теплопроводности. В такой ситуации можно пренебречь вкладом от оптических мод и учитывать только акустические моды. При этом, что касается акустических мод, то в случае кристаллов типа Ge необходимо учитывать сильную дисперсию фононных мод (см., напр., [10]). Принимая это во внимание, далее для описания теплопроводности Ge используется модель, в которой наряду с продольными (1) модами фигурируют t -моды.

В рамках двухмодовой модели [2] коэффициент теплопроводности определяется как

$$K = K_t + K_l, \quad (1)$$

где индексами t и l обозначены парциальные вклады в K соответственно от поперечных и продольных фононов. Согласно [2,6], для кубического кристалла и в случае, когда градиент температуры существует вдоль одной из кристаллографических осей,

$$K_i = \gamma_i \frac{k_B^4}{2\pi^2 h^3 v_i} T^3 \left[\langle \tau_R^{(i)} \rangle + \frac{\langle \tau_c^{(i)} / \tau_N^{(i)} \rangle^2}{\langle \tau_c^{(i)} / (\tau_N^{(i)} \tau_R^{(i)}) \rangle} \right], \quad (2)$$

где $i = t, l$. Величины h и k_B суть постоянные Планка и Больцмана. Величина γ_i равна соответственно в случаях

поперечных и продольных мод $2/3$ и $1/3$, v_i — групповая скорость звука. Через τ_c и τ_R обозначены комбинированное время релаксации и суммарное время релаксации резистивных процессов, причем

$$\tau_c^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}. \quad (3)$$

Символ $\langle \dots \rangle$ расшифровывается как

$$\langle f_i \rangle = \int_0^{\theta_i/T} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} f_i(x).$$

Здесь верхний предел $\theta_i = k_B \omega_i / h$, где ω_i — максимальная величина частоты для поляризации i .

В конкретных расчетах полагалось, что значения для групповых скоростей равны $v_t = 3.16 \times 10^5$ см/с и $v_l = 5.21 \times 10^5$ см/с (см., напр., [2]). Величины характерных дебаевских температур заимствованы также из [2]. При этом $\theta_t = 101$ и $\theta_l = 330$ К.

В предположении, что различные механизмы релаксации неравновесных фононов действуют независимо друг от друга, имеем

$$\tau_R^{(i)-1} = \tau_b^{-1} + \tau_{is}^{-1} + \tau_U^{(i)-1}. \quad (4)$$

В (4) τ_b , τ_{is} и τ_U — времена релаксации фононов, обусловленные соответственно граничным рассеянием на стенках образца или границах блоков, упругим рассеянием, вызванным изотопическим беспорядком, а также неупругими ангармоническими процессами с перебросом.

Отметим, что если N -процессы являются более медленными по сравнению с процессами, идущими с потерей импульса, то основным является первое слагаемое в (2). В противоположном случае теплопроводность определяется вторым слагаемым.

Заметим, что величина τ_b для случая диффузного граничного рассеяния определяется посредством выражения вида

$$\tau_b^{-1} = v_b(1/l_c + 1/l_s). \quad (5)$$

Здесь l_c — длина Казимира и l_s — длина образца (в направлении ее распространяется поток тепла). При этом для образца с поперечным сечением в виде прямоугольника с площадью S имеем: $l_c = 1.12\sqrt{S}$ (см., напр., [11,12]). Что касается скорости v_b , то было принято

$$v_b^{-1} = v_s^{-1} = \frac{1}{3}[2v_t^{-1} + v_l^{-1}]. \quad (5a)$$

Рассмотрим механизм рассеяния, связанный с изотопическим беспорядком. Соответствующее время релаксации определяется как

$$\tau_{is}^{-1} = G \frac{\pi V}{6} g(\omega), \quad (6)$$

где G — параметр изотопического беспорядка, V — объем, приходящийся на один атом, и $g(\omega)$ — плотность

фононных состояний (всех мод). При этом

$$G = (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) / \langle M \rangle^2, \langle \dots \rangle = \sum_s \sum_n c_n^{(s)} \dots$$

Здесь n — узел решетки, s — сорт изотопа и $c_n^{(s)}$ — его концентрация (см. детали в [1,4]).

Заметим, что ситуация относительно частотной зависимости скорости релаксации t -мод из-за изотопического беспорядка в Ge была детально проанализирована в [13]. Поскольку $\tau_{is}^{-1} \sim \omega^2 g(\omega)$, то в районе сильной частотной дисперсии поперечных колебательных мод релаксационное время (6) изменяется более быстро, чем ω^4 . (Парциальный спектр t -мод имеет резкий пик при 2.4 ТГц и максимальная частота его равна ≈ 3.2 ТГц. Спектр же l -мод локализован при заметно больших частотах ≈ 6 ТГц [14]). Тем не менее поскольку мы используем дебаевское приближение, то полагалось

$$\tau_{is}^{-1} = G \frac{V}{4\pi v_s^3} \omega^4. \quad (6a)$$

Параметры изотопического механизма рассеяния в расчетах не варьировались.

Вопрос относительно механизма релаксации из-за U -процессов исследовался также многими авторами. В случае t -мод существенны два типа U -процессов: $t+t \rightarrow l$ и $t+l \rightarrow l$. Для Ge было показано, что существенна роль только первого канала. При этом

$$\frac{1}{T_U} \sim \begin{cases} \omega^2 T^3 \exp(-B^{(t)}/T), & T \ll \theta_t \\ \omega^2 T \theta_t^2, & T \gg \theta_t/2 \end{cases} \quad (7)$$

(см., напр., [2]). Обратим внимание на квадратичную зависимость τ_U^{-1} от частоты. Относительно величины $B^{(t)}$ см. далее.

В настоящей работе для скорости релаксации из-за U -процессов для обоих типов фононных мод было выбрано представление в форме

$$\frac{1}{\tau_U^{(t,l)}} = A_U^{(t,l)} \omega^2 T \exp(-B^{(t,l)}/T). \quad (7a)$$

Основываясь на результатах, изложенных в [4], получили: $B^t = 55$ и $B^l = 180$ К. Значения B коррелируют с дебаевскими температурами t - и l -мод и порядка $\theta_i/2$.

Заметим, что аналогичное (7a) представление было использовано и в недавней работе [15], где изучалось поведение изотопически обогащенных алмазных образцов.

Что касается скоростей релаксации из-за N -процессов, то, как и обычно (см., напр., [16]), полагалось

$$\frac{1}{\tau_N^{(t)}} = A_N^{(t)} \omega T^4, \quad \frac{1}{\tau_N^{(l)}} = A_N^{(l)} \omega^2 T^3. \quad (8)$$

В [2] из сравнения теоретических и экспериментальных результатов для германия "99.99" было найдено, что

$$A_N^{(t)} = 2 \times 10^{-13} K^{-4}, \quad A_N^{(l)} = 2 \times 10^{-21} sK^{-3}, \\ A_U^{(t)} = 1 \times 10^{-19} K^{-4}, \quad A_U^{(l)} = 5 \times 10^{-19} sK^{-3}. \quad (9)$$

Значения параметров изотопического беспорядка G и геометрические размеры образцов (l_x, l_y, l_z)

Образец	G	l_x, l_y, l_z, mm
1	5.87×10^{-4}	$2.515 \times 2.525 \times 40$
2	7.57×10^{-5}	$2.50 \times 2.50 \times 40$
3	8.16×10^{-8}	$2.48 \times 2.47 \times 29$

Кроме того, в конкретных расчетах использовались данные для параметров из таблицы и принималось, что средняя скорость звука $v_s = 0.35 \times 10^6 \text{ cm/s}$ и атомный объем $V = 22.64 \text{ \AA}^3$. Использовались также данные о геометрических размерах образцов и соответствующие значения параметра изотопического беспорядка, которые фигурировали в экспериментальной работе [1]. Они сведены в таблицу. Заметим, что трем значениям G отвечают средние массы, равные 72.69, 70.11 и 70.0002.

Обратим внимание на то, что использование представлений для $\tau_U^{(i)-1}$ и $\tau_N^{(i)-1}$ в виде (7), (8) фактически ограничивает применение теории областью сравнительно низких температур (порядка температуры максимума теплопроводности). Действительно, при температурах выше азотных вместо экспоненциальной зависимости от температуры должна иметь место зависимость типа степенной. Конечным должен быть вклад и из-за оптических мод.

Наконец, в достаточно совершенных образцах могут проявляться эффекты, связанные с гидродинамическим механизмом транспорта энергии (см., напр., [1]).

Для того чтобы пояснить это, определим сначала длину свободного пробега l_i отвечающую i -механизму рассеяния фонона. Имеем

$$\frac{1}{l_i} = \int d\mathbf{q} \frac{C_q}{v_q l_q^{(i)}} \int d\mathbf{q}' \frac{C_{q'}}{v_{q'}}. \quad (10)$$

Здесь C_q — парциальный вклад в решеточную теплоемкость от \mathbf{q} -моды. v_q — ее групповая скорость.

Пусть при низких T длины пробега l_N и l_R , отвечающие нормальным и резистивным процессам, удовлетворяют условиям вида

$$l_N \ll d, l_R l_N \gg d^2.$$

Здесь d — характерный геометрический размер образца. Тогда согласно, например, [17] можно считать, что движение фононного газа под действием приложенного градиента температуры носит характер пуазейлева вязкого течения. При этом эффективная длина пробега возрастает. Она определяется как

$$l_{ef} \approx 0.1 \frac{d^2}{l_N}.$$

При дальнейшем понижении температуры, когда

$$l_N, l_R \gg d, \quad l_{ef} \approx d^2/l_N,$$

для фононного газа реализуется кнудсеновский режим, аналогичный случаю сильно разреженного газа.

В [18,19] установлены критерии, при выполнении которых возможно пуазейлевское течение, а именно требуется, чтобы

$$l_R/l_N \geq 10^3, \quad d/l_N \geq 30. \quad (11)$$

Обратим внимание на то, что в [18] была исследована теплопроводность весьма совершенных и моноизотопических образцов твердого гелия He^4 и четко обнаружены предсказанные в [17] особенности в температурном поведении $K(T)$ в области слева от максимума. Кроме того, вопрос о проявлении гидродинамического режима в связи с проблемой второго звука анализировался в случае кристаллов NaF и Bi , в которых отсутствует изотопический механизм рассеяния. Обсуждение соответствующих результатов см., например, в [5].

В следующем разделе кратко рассматривается возможность проявления гидродинамического эффекта в германии.

2. Анализ теплопроводности германия

В первую очередь исследовался вопрос о возможности проявления гидродинамического режима в совершенных и высокообогащенных образцах германия "99.99". Рассчитывались по формуле (10) длины пробегов l_N и l_U . Затем проверялось, выполняется или нет условие (11). Оказалось, что в области температур слева от максимума теплопроводности для поперечных мод неравенство $l_N \ll d \ll l_U$ не удовлетворяется. Что касается продольных мод, то ситуация следующая. Можно показать, что $l_N^{(l)} \ll l_U^{(l)}$, т.е. длины пробегов существенно различаются. Вместе с тем имеем

$$\frac{l_c}{l_N} \approx \frac{5 \times 10^8 T^5}{\theta_l^5},$$

где $\theta_l = 330 \text{ K}$ — дебаевская температура для продольных мод. Таким образом, при $T > 4-10 \text{ K}$ величина l_c больше, чем l_N , но того же порядка. И вообще говоря, строго условие (11) не выполнено. Таким образом, в рассматриваемом случае нет развитого гидродинамического режима, но связанные с ним эффекты в определенной степени проявляются для продольных мод. В интервале температур $\sim 4-10 \text{ K}$ их масштаб $\sim 10\%$. Что касается образцов с обогащением 96%, а также с натуральным составом, то в том же интервале $\sim 4-10 \text{ K}$ существенным оказывается изотопический механизм рассеяния. В результате этого диффузионный механизм неэффективен. Детально этот вопрос с учетом возможности зеркального отражения фононов от поверхности будет исследован в другой работе.

Во вторую очередь, опираясь на соотношения (1)–(9), были проанализированы экспериментальные результаты [1] в районе максимума теплопроводности в области температур $\sim T_M$. При этом на рис. 1 представлены экспериментальные и теоретические кривые для

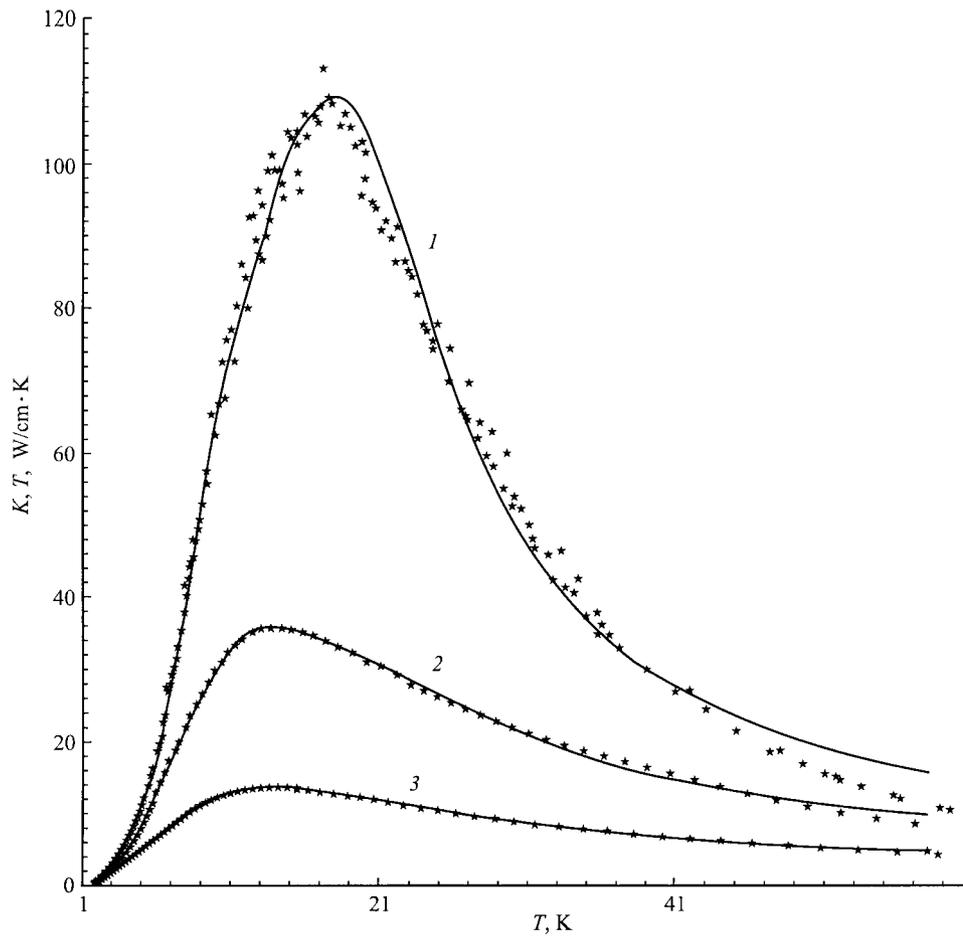


Рис. 1. Теплопроводность высокообогащенного "99.99" (1), "96" (2) Ge^{70} и натурального германия (3). Экспериментальные данные [1] — точки. Сплошные линии — расчет.

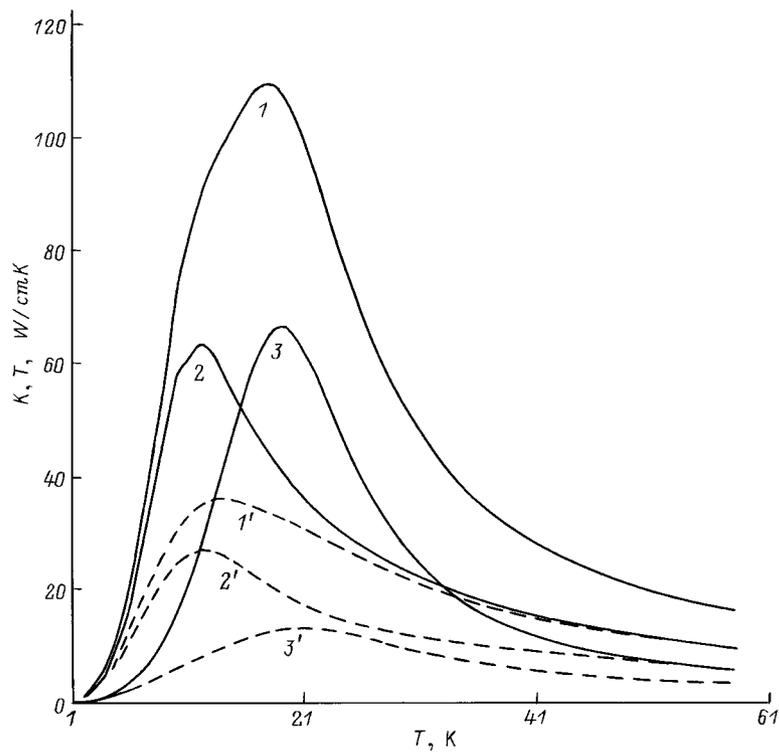


Рис. 2. Парциальные вклады в теплопроводность для Ge^{70} с обогащением 99.99 (сплошные линии) и 96 (штриховые кривые) процентов. 2,3 — соответствуют вкладам от поперечных и продольных фононов, 1 — суммарная теплопроводность.

теплопроводности. На рис. 2 для случаев изотопически высокообогащенных образцов "99.99" и "96" приведены теоретические кривые, которые иллюстрируют роль парциальных вкладов l - и t -мод в $K(T)$.

Прокомментируем результаты, представленные на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, для всех исследованных образцов согласие между экспериментальными и теоретическими кривыми удовлетворительное. Что касается рис. 2, то обратим внимание на то, что для высокообогащенного образца "99.99" непосредственно в районе T_M основной вклад в $K(T)$ оказался связанным с l -модами, поскольку влияние l -мод оказывается частично завалуированным из-за изотопического рассеяния. Этим обстоятельством объясняется сдвиг максимума на несколько градусов ($\sim 4K$) в сторону меньших температур для образца "96" по сравнению с "99.99". В случае натурального образца в условиях достаточно сильного изотопического рассеяния роль l -мод несколько возрастает относительно t -мод, и максимум на несколько долей градуса смещается в сторону больших температур.

Благодарю Н.А. Черноплекова, В.И. Ожогина и Ю.М. Кагана за поддержку, а также Д.А. Жернова за помощь в работе.

Список литературы

- [1] В.И. Ожогин, А.В. Инюшкин, А.Н. Толденков, Г.Э. Попов, Ю. Холлер, К. Ито. Письма в ЖЭТФ **63**, 463 (1996).
- [2] M. Asen-Palmer, K. Bartkowsky, E. Gmelin, M. Cardona, A.P. Zhernov, A.V. Inuiskin, A.V. Taldenkov, V.I. Oghogin, K.M. Itoh, E.E. Haller. Phys. Rev. **B56**, 9431 (1997).
- [3] I. Pomeranchuk. J. Phys. USSR **6**, 238 (1942).
- [4] Дж. Займан. Электроны и фононы. ИИЛ, М. (1963).
- [5] R. Berman. Thermal conduction in Solids. Oxford (1976).
- [6] J.Callaway. Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).
- [7] Wei Siging, M.Y. Chou. Phys. Rev. **B50**, 2221 (1994).
- [8] H. Baxter Armstrong. Phys. Rev. **B32**, 3381 (1985).
- [9] Resul Eryigit, Irving P. Herman. Phys. Rev. **B53**, 7775 (1996).
- [10] A.D. Zdetsis, C.S. Wang. Phys. Rev. **B19**, 2999 (1979).
- [11] H.B. Casimir. Physica **5**, 495 (1938).
- [12] J.W. Wandersande. Phys. Rev. **B15**, 2355 (1977).
- [13] Shin-ishiro Tamura. Phys. Rev. **B27**, 858 (1983).
- [14] Shin-ishiro Tamura. Phys. Rev. **B31**, 2574 (1985).
- [15] Lanhua Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. Phys. Rev. Lett. **70**, 3764 (1993).
- [16] C. Herring. Phys. Rev. **195**, 954 (1954).
- [17] P.Н. Гуржи. ЖЭТФ **46**, 719 (1965); УФН **94**, 689 (1968).
- [18] Л.П. Межов-Деглин. ЖЭТФ **49**, 66 (1965).
- [19] Л.П. Межов-Деглин. ФТТ **22**, 1748 (1980).