

19,03

## Теплоемкость высокочистого изотопно-обогащенного германия-76 в интервале 2–15 К

© А.В. Гусев, А.М. Гибин, И.А. Андрющенко, В.А. Гавва, Е.А. Козырев

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,  
Нижний Новгород, Россия

E-mail: gibin@ihps.nnov.ru

(Поступила в Редакцию 31 марта 2015 г.)

В интервале 2.5–15 К измерена теплоемкость высокочистого изотопно-обогащенного германия Ge-76. В исследованном интервале температур теплоемкость Ge-76 выше теплоемкости германия природного изотопного состава на 6–15%, что определяется изменением средней атомной массы.

### 1. Введение

В последнее время в связи с получением изотопно-чистых веществ интенсивно исследовались их тепловые, электрические и оптические свойства. Надежные данные о свойствах моноизотопных веществ необходимы как справочная информация при разработке новых функциональных материалов. Представляет интерес исследование свойств германия с измененным изотопным составом. Поскольку природный германий имеет пять стабильных изотопов ( $^{70}\text{Ge}$  — 20.57%,  $^{72}\text{Ge}$  — 27.45%,  $^{73}\text{Ge}$  — 7.75%,  $^{74}\text{Ge}$  — 36.50%,  $^{76}\text{Ge}$  — 7.73%) и нет, как в кремнии или алмазе, значительного преобладания содержания одного из них, можно ожидать значительного изменения свойств при обогащении по какому-либо из изотопов. Как показано в [1–5], для изотопно-обогащенного германия наблюдается изменение ряда важных свойств: теплопроводности, оптических и электрофизических параметров. Измерения теплоемкости образцов германия с различным изотопным составом проводились в [6] в диапазоне температур 2.8–100 К. В [6] были исследованы образцы  $^{70}\text{Ge}$  с обогащением 95.6%, германия природного изотопного состава, и образец германия  $^{70/76}\text{Ge}$ , содержащий 43% Ge-70 и 48% Ge-76.

Целью настоящей работы являлось измерение теплоемкости высокочистого изотопно-обогащенного германия-76 с обогащением 88% в области температур 2–15 К.

### 2. Эксперимент

Для измерения теплоемкости нами был использован поликристаллический образец Ge-76 массой около 18 г, полученный по методике, описанной в [7]. Глубокая очистка германия-76 от примесей проводилась методом зонной плавки. Содержание примесей в исследованном образце ниже пределов обнаружения масс-спектрального анализа ( $10^{-4}$ – $10^{-6}$ % wt.). Концентрация свободных носителей заряда в образце  $^{76}\text{Ge}$  составила  $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Изотопный состав образца Ge76:  $^{76}\text{Ge}$  —

88.21%,  $^{74}\text{Ge}$  — 11.59%,  $^{73}\text{Ge}$  — 0.05%,  $^{72}\text{Ge}$  — 0.09%,  $^{70}\text{Ge}$  — 0.06%. Средняя атомная масса  $M_{\text{Ge}76}$  составила 75.76 а.м.у., что на 4.3% больше значения  $M_{\text{Ge-nat}}$  для германия природного изотопного состава (72.61 а.м.у.) и больше средней атомной массы образца  $^{70.76}\text{Ge}$  (73.12 а.м.у.), применявшегося для измерений в [6].

Измерения теплоемкости проводили в области температур 2–15 К на вакуумном адиабатическом калориметре [8]. Для охлаждения образца использовался механический тепловой ключ, что исключало ошибки, связанные с адсорбцией теплообменного газа на калориметре. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 2% во всем исследованном интервале температур.

### 3. Результаты и обсуждение

Теоретически наиболее заметное влияние изотопного состава на теплоемкость проявляется в области низких температур, в которой для высокочистых полупроводников теплоемкость определяется только решеточным вкладом. Для германия природного изотопного состава в интервале температур ниже 5 К выполняется кубическая зависимость теплоемкости от температуры [9]

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3, \quad (1)$$

где  $\Theta_D$  — температура Дебая природного германия, равная 371 К. Температура Дебая зависит от массы атома:  $\Theta_D \propto 1/\sqrt{M}$ , и, следовательно, зависимость теплоемкости от массы изотопа определяется соотношением

$$\frac{C_{V1}}{C_{V2}} = \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{3/2}. \quad (2)$$

В [10] показано, что при более высоких температурах зависимость теплоемкости от атомной массы носит более сложный характер и определяется видом температурной зависимости теплоемкости

$$\frac{d \ln(C/T^3)}{d \ln M} = \frac{1}{2} \left\{ 3 + \frac{d \ln(C/T^3)}{d \ln T} \right\}. \quad (3)$$

Данное соотношение, полученное в [10], было подтверждено при измерении теплоемкости изотопнообогащенных образцов кремния и алмаза [11,12].

На рисунке приведены экспериментальные данные для теплоемкости германия-76 в области 2.5–14 К в сравнении с теплоемкостью германия с природным изотопным составом [13]. Как видно из рисунка, во всем исследованном интервале температур теплоемкость германия-76 выше. (В данной области температур экспериментально определяемая величина теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  равна теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ ).

В интервале температур 2.5–5 К экспериментальные данные для теплоемкости Ge-76, как и для природного германия, описываются кубической зависимостью. Экспериментальное различие теплоемкости германия-76 и теплоемкости германия природного изотопного состава ниже 5 К составляет 6–7%, что соответствует расчету по соотношению (2).

В области 4–15 К температурная зависимость теплоемкости Ge-76 и германия природного изотопного состава [13] может быть представлена уравнением

$$C_p = aT^3 + bT^5 + cT^7 + \dots \quad (4)$$

При этом с ростом температуры различие в теплоемкости Ge-76 и природного германия увеличивается и в интервале 10–15 К составляет около 15%, что соответствует расчету по формуле (3).

В таблице представлены значения коэффициентов в уравнении (4) для природного германия, рассчитанные в [13], а также полученные нами для изотопнообогащенного Ge-76.

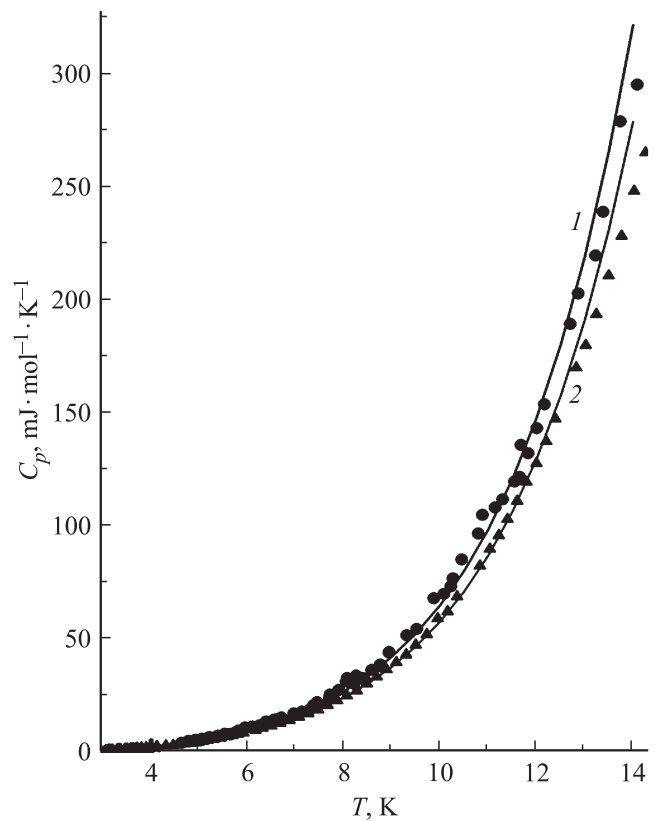
Температура Дебая для Ge-76, определенная по значению коэффициента  $a$ , составила  $363 \pm 4$  К. Сравнение с температурой Дебая для природного германия (371–374 К для наиболее чистых образцов  $^{nat}\text{Ge}$ , исследованных ранее в [9,13], таблица) показывает удовлетворительное согласие с зависимостью от атомной массы

$$\Theta_D(^{76}\text{Ge}) : \Theta_D(^{nat}\text{Ge}) = 1/\sqrt{M_{\text{Ge}76}} : 1/\sqrt{M_{\text{Ge-nat}}}.$$

Аналогичная зависимость температуры Дебая и теплоемкости от средней атомной массы для образцов германия различного изотопного состава выявлена в [6],

Значения температуры Дебая и коэффициентов в уравнении (4) для теплоемкости германия

Коэффициенты в уравнении (4)	$^{76}\text{Ge}(88\%)$	$^{nat}\text{Ge}$ [13]
$a, \text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$	$(4.05 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$	$3.72 \cdot 10^{-2}$
$b, \text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-6}$	$(9.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$8.36 \cdot 10^{-5}$
$c, \text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-8}$	$(1.45 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$
$\Theta_D, \text{K}$	$363 \pm 4$	$374 \pm 2$ 371 [9]



Зависимость теплоемкости германия от температуры: 1 — образец германия, обогащенный по изотопу  $^{76}\text{Ge}$  (88%), 2 — образец германия природного изотопного состава [13], сплошные линии — расчет в соответствии с (4).

но данные относятся только к температуре 21.5 К — температура максимума зависимости  $C_p/T^3 \sim T^2$ .

## 4. Заключение

В настоящей работе получены данные по теплоемкости высокочистого изотопнообогащенного германия Ge-76 в области 2–15 К. Показано, что теплоемкость германия-76 выше теплоемкости природного германия, а температура Дебая пропорциональна значению  $M^{1/2}$ , что соответствует теоретическим представлениям о зависимости этих величин от средней атомной массы.

## Список литературы

- [1] В.И. Ожогин, А.В. Инюшкин, А.Н. Талденков, А.В. Тихомиров, Г.Э. Попов, Ю. Халлер, К. Ито. Письма в ЖЭТФ **63**, 463 (1996).
- [2] M. Asen-Palmer, K. Bartowski, E. Gmelin, M. Cardona, A.P. Zhernov, V. Ozhogin, A. Inyushikin, A. Taldenkov, K. Itoh, E.E. Haller. Phys. Rev. B **56**, 9431 (1997).
- [3] M. Cardona, M.L.W. Thewalt. Rev. Mod. Phys. **77**, 1173 (2005).
- [4] E.E. Haller. Solid State Commun. **133**, 693 (2005).

- [5] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.I. Ozhogin, K.M. Itoh, E.E. Haller. *Phys. Rev. B* **68**, 153 203 (2003).
- [6] W. Schnelle, E. Gmelin. *J. Phys.: Cond. Matter.* **13**, 6087 (2001).
- [7] А.В. Гусев, А.Д. Буланов, С.В. Филимонов, С.М. Зырянов, Д.Г. Арефьев, М.Ф. Чурбанов, И.А. Андриющенко, А.М. Потапов, В.А. Гавва, С.А. Адамчик. *Перспективные материалы* **10**, 17 (2011).
- [8] Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.М. Гибин, О.В. Тимофеев. *ДАН* **353**, 768 (1997).
- [9] C.A. Bryant, P.H. Keesom. *Phys. Rev.* **124**, 698 (1961).
- [10] M. Sanati, S.K. Estreicher, M. Cardona. *Solid State Commun.* **131**, 229 (2004).
- [11] M. Cardona, R.K. Kremer, M. Sanati, S.K. Estreicher, T.R. Anthony *Solid State Commun.* **133**, 465 (2005).
- [12] A. Gibin, G.G. Devyatykh, A.V. Gusev, R.K. Kremer, M. Cardona, H.-J. Pohl. *Solid State Commun.* **133**, 569 (2005).
- [13] P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison. *Phil. Mag.*, **4**, 273 (1959).