

## ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ЛИНЕЙНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ГЕРМАНИЯ

А. П. Жернов

Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 декабря 1997 г.

Анализируются особенности поведения коэффициента теплового расширения кристаллических решеток  $\alpha(T)$  с разным изотопическим составом. Подробно рассмотрен случай германия.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

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  $\alpha$  для кристаллов, имеющих разный изотопический состав, не исследовался. Принимая во внимание сказанное, в настоящей работе мы обсуждаем для  $\alpha$  эффекты первого и второго порядков по разности масс изотопов.

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 и связанные с ней динамические силовые параметры и частоты фононных мод  $\omega_l$  (индекс  $l$  маркирует моды) зависят от параметра  $a(T)$ . В гармоническом же приближении частоты  $\omega_l$  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  $\omega_l$  от  $a$ .

В качестве конкретного примера в работе обсуждаются особенности изменения значений величин  $\alpha$  при варьировании изотопического состава в широком интервале температур для кристаллов германия. Случай германия интересен по следующей причине. Из литературы известно (см. [1, 2]), что зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha$  от  $T$  во многих случаях диктуется температурным поведением решеточной теплоемкости  $C_L$ . Объясняется это тем, что обычно парциальные факторы Грюнайзена  $\gamma_l$ , характеризующие зависимость  $\omega_l$  от объема, в целом несущественно отличаются от некоторых средних значений. В случае же кристаллов германия значения величин факторов  $\gamma_l$  при малых и больших частотах заметно различаются, и при этом низкочастотные значения отличаются от средних значений при высоких температурах. Поскольку функция  $\gamma_l$  от  $l$  оказывается знакопеременной, для Ge качественно поведение  $\alpha(T)$  определяется в значительной степени интегральным фактором Грюнайзена  $\gamma(T)$ , а не теплоемкостью кристаллической решетки  $C_L$ . Поэтому в отличие от стандартных материалов для Ge при варьировании изотопического состава должны быть в первую

очередь существенны возникающие изменения, связанные именно с  $\gamma(T)$ . В настоящей работе нестандартное поведение коэффициента  $\alpha$  анализируется на примере сравнения теоретических данных для высокообогащенных кристаллов  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  и кристалла с натуральным составом изотопов и средней массой  $M = 72.59$ .

Данная работа была инициирована проводящимися в группе Ожогина исследованиями свойств химически чистых и изотопически высокообогащенных кристаллов германия. Выполнены измерения теплопроводности [3]. Проводятся исследования других свойств.

## 2. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ КРИСТАЛЛА С ИЗОТОПИЧЕСКИМ БЕСПОРЯДКОМ

### 2.1. Тепловое расширение

Известно, что свободная энергия кристалла представляется как

$$F = E_{el} + F_v, \quad (1)$$

где  $E_{el}$  — равновесная потенциальная энергия,  $F_v$  — вклад от колебательной энергии атомов. В квазигармоническом приближении энергия  $F_v$  выражается через плотность состояний  $g$  посредством формул

$$F_v = \int_0^{\infty} d\omega \omega f_T(\omega) g(\omega), \quad f_T(\omega) = \frac{-T}{\omega} \ln [n(\omega) + 1] + \frac{1}{2}, \quad (2)$$

где  $n(\omega) = (e^{\omega/T} - 1)^{-1}$ ; с целью сокращения записи постоянные Больцмана и Планка положены равными единице.

Используя выражения для свободной энергии (1), (2), можно определить из условия равновесия объем элементарной ячейки решетки при температуре  $T$ , т. е.  $\Omega = \Omega(T)$ . Для кубического кристалла имеем

$$\partial F(\Omega) / \partial \Omega = 0. \quad (3)$$

Будем считать, что нам известны параметры кристалла при некоторой температуре  $T_0 < T$ . Кроме того, для простоты пусть решетка кубическая (в этом случае тепловое расширение изотропно). С учетом сказанного разложим  $F$  около положения равновесия, которое характеризуется объемом  $\Omega_0 = \Omega(T_0)$ . При этом ниже принимается, что  $T_0 = 0$ . Имеем

$$F(\Omega) = F(\Omega_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \Omega^2} \right)_{\Omega_0} (\Omega - \Omega_0)^2 + \left( \frac{\partial F_v}{\partial \Omega} \right)_{\Omega_0} (\Omega - \Omega_0). \quad (4)$$

С использованием (3) и (4) непосредственно получаем стандартное выражение для изменения объема ячейки  $\Omega - \Omega_0$  как функции температуры:

$$\frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0} = - \frac{(\partial F_v / \partial \Omega)_{\Omega_0}}{B_0}, \quad B_0 = \left( \Omega \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \Omega^2} \right)_{\Omega_0}. \quad (5)$$

Здесь  $B_0$  — модуль всестороннего сжатия при  $T = T_0$  (см. также [4–6]).

Далее, величина  $(\Omega - \Omega_0)$  непосредственно выражается через разность  $\Delta a = a - a_0$ , где  $a$  и  $a_0$  — значения параметров элементарной ячейки при  $T$  и  $T = T_0$ . Имеем

$$\frac{a - a_0}{a_0} = \frac{\Omega - \Omega_0}{3\Omega_0} + O((\Delta a)^2). \quad (5')$$

При этом линейный коэффициент теплового расширения кристаллической кубической решетки  $\alpha(T)$  равен

$$\alpha(T) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{a - a_0}{a_0}. \quad (6)$$

Поведение коэффициента  $\alpha$  в зависимости от температуры определяется величиной  $\partial F_v / \partial \Omega$ . Отметим, что выражение для плотности состояний  $g$ , фигурирующей в соотношении для  $F_v$ , можно записать в виде ряда по параметру, который представляет собой разность масс изотопов.

Обратим внимание на то, что в классической статистике функция состояний  $Z$ , содержащая распределение Гиббса и зависящая от атомных смещений и импульсов, представляется в виде произведения интегралов  $J_1$  и  $J_2$ . Как хорошо известно, первый связан только с распределением по компонентам импульсов атомов (кинетических энергий). Второй зависит от координат атомов и определяется видом потенциальной энергии динамического межатомного взаимодействия через силовые параметры. При этом интеграл  $J_1$ , в выражении для которого фигурируют кинетические энергии изотопов (и их массы), легко берется. Он не зависит от объема. Но, поскольку силовые параметры зависят от величин межатомных расстояний, конфигурационный интеграл  $J_2$  меняется при варьировании объема. Так как по определению

$$F_v = -T \ln Z = -T(\ln J_1 + \ln J_2),$$

то оказывается, что производная  $(\partial F_v / \partial \Omega)_{\Omega_0}$  не зависит от массы. Иными словами, 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.

## 2.2. Плотность состояний кристалла с изотопическим беспорядком

Определим плотность колебательных состояний кристалла, содержащего изотопы разных сортов. Гамильтониан такого кристалла представим в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_s \frac{p_s^2}{2M_s} + \frac{1}{2} \sum_{ss'} \Phi_{ss'} u_s u_{s'}. \quad (7)$$

Здесь  $u_s$  и  $p_s$  — операторы динамического смещения и импульса атома, расположенного в узле  $s$  и имеющего массу  $M_s$ .

Выражение для колебательной энергии системы с гамильтонианом (7) с учетом теоремы вириала запишем в форме

$$E_v = \sum_s \frac{\langle p_s^2 \rangle}{M_s} = \sum_s M_s \langle \dot{u}_s^2 \rangle, \quad (8)$$

где символ  $\langle \dots \rangle_c$  означает термодинамическое среднее. После усреднения (8) по различным конфигурациям изотопов находим

$$\bar{E}_v = M_c \sum_s \langle \langle \dot{u}_s^2 \rangle \rangle_c + \sum_s (M_s - M_c) \langle \langle \dot{u}_s^2 \rangle \rangle_c. \quad (9)$$

Здесь символом  $\langle \dots \rangle_c$  обозначена операция конфигурационного усреднения;  $M_c$  — эффективная средняя масса, причем  $M_c = \sum_s M_s/N$ , где  $N$  — число узлов решетки.

Получим для корреляторов, фигурирующих в (9), явные выражения. С этой целью введем в рассмотрение собранную на операторах динамических атомных смещений гриновскую функцию вида

$$G_{ss'}(t) = -i\theta(t) \langle [u_s(t), u_{s'}(0)] \rangle. \quad (10)$$

Опираясь на (7), можно показать, что временная фурье-компонента функции (10) удовлетворяет уравнению

$$G_{ss'}(\omega) = \bar{G}_{ss'}(\omega) + \omega^2 \sum_{s_1} \bar{G}_{ss_1}(\omega) (M_c - M_{s_1}) G_{s_1s'}(\omega). \quad (11)$$

Здесь  $\bar{G}(\omega)$  — функция Грина регулярной решетки, в узлах которой находятся атомы с массой  $M_c$ . По определению,

$$\bar{G}_{ss'}(\omega) = \frac{1}{M_c N} \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{j}} \frac{\exp(i\mathbf{f}(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}))}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{f}, \mathbf{j})}, \quad (12)$$

где  $\mathbf{r}_s$  — радиус-вектор  $s$ -узла. Через  $\omega(\mathbf{f}, \mathbf{j})$  обозначена частота фононной моды с квазиимпульсом  $\mathbf{f}$  и поляризацией  $\mathbf{j}$ . В дальнейшем с целью сокращения записи полагается  $l = (\mathbf{f}, \mathbf{j})$ . Кроме того, для простоты мы не учитываем наличие в выражении для функции Грина (12) векторов поляризации.

С использованием метода итераций приближенное решение уравнения (11) представим в форме (см. [7])

$$G_{ss'}(\omega) \approx \bar{G}_{ss'}(\omega) + \omega^2 \sum_{s_1} \bar{G}_{ss_1}(\omega) (M_c - M_{s_1}) \bar{G}_{s_1s'}(\omega) + \omega^4 \sum_{s_1 s_2} \bar{G}_{s_1 s_2}(\omega) (M_c - M_{s_1}) \bar{G}_{s_1 s_2}(\omega) (M_c - M_{s_2}) \bar{G}_{s_2 s'}(\omega). \quad (13)$$

Опираясь на уравнение (13), определим усредненную по конфигурациям функцию Грина  $\langle G_{ss'} \rangle_c$ . Имеем

$$\langle G_{ss'}(\omega) \rangle_c \approx \bar{G}_{ss'}(\omega) + \omega^4 M_c^2 \xi^2 \bar{G}_c(\omega) \sum_{s_1} \bar{G}_{ss_1}(\omega) \bar{G}_{s_1 s'}(\omega). \quad (14)$$

Здесь  $\bar{G}_c = \bar{G}_{ss}(\omega)$ ; параметр  $\xi^2$  задается соотношением

$$\xi^2 = \frac{\langle M_s^2 \rangle - M_c^2}{M_c^2}, \quad \langle M_s^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_s M_s^2.$$

Примем во внимание, что

$$M_c^2 \text{Im } \bar{G}_c(\omega) \sum_{ss_1} \bar{G}_{ss_1}(\omega) \bar{G}_{s_1s}(\omega) = \bar{G}_c(\omega) \frac{1}{N^2} \sum_{ss_1, \mathbf{f}_1, j} \exp \{i\mathbf{f}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_1)\} \exp \{i\mathbf{f}_1(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s})\} \times \\ \times \bar{G}_{\mathbf{f}_1 j}(\omega) \bar{G}_{\mathbf{f}_1, j}(\omega) = \bar{G}_c(\omega) \sum_l \bar{G}_l(\omega)^2 = -\bar{G}_c(\omega) \frac{d}{d\omega^2} \sum_l \bar{G}_l(\omega), \quad (15)$$

где функция Грина колебательной  $l$ -моды есть

$$\bar{G}_l(\omega) = [\omega^2 - \omega^2(l) + i\delta]^{-1}.$$

С использованием (14), (15) первое слагаемое в выражении для средней энергии  $\bar{E}_v$  (9) определяется как

$$M_c \sum_s \langle \langle \dot{u}_s^2 \rangle \rangle_c \rightarrow \int_0^{\omega_{max}} d\omega \left[ n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \omega^2 \times \\ \times \{ g_c(\omega^2) - \omega^4 \xi^2 [\text{Re } \bar{G}_c(\omega) \text{Im } \bar{G}'_c(\omega) + \text{Im } \bar{G}_c(\omega) \text{Re } \bar{G}'_c(\omega)] \}. \quad (16)$$

Здесь

$$g_c(\omega^2) = \sum_l \delta(\omega^2 - \omega^2(l)) \quad (17)$$

— функция плотности квадратов частот регулярной решетки с массой  $M_c$ , причем плотность состояний  $g(\omega) = 2\omega g_c(\omega^2)$ . Отметим, что величина  $g_c$  описывает линейные по разности масс изотопов эффекты. Кроме того, выше через  $\text{Re } \bar{G}_c$  и  $\text{Im } \bar{G}_c$  обозначены действительная и мнимая части гриновской функции решетки:

$$\text{Re } \bar{G}_c(\omega) = \text{Re } \langle G_{ss}(\omega) \rangle_c = \frac{1}{M_c N} \sum_l \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(l)} = \int_0^{\omega_{max}^2} dz^2 \frac{g_c(z^2)}{\omega^2 - z^2},$$

$$\text{Im } \bar{G}_c(\omega) = \text{Im } \langle G_{ss}(\omega) \rangle_c = \frac{\pi}{M_c} g_c(\omega^2).$$

Фигурирующий в (16) штрих означает производную  $d/d\omega^2$ .

Рассмотрим второе слагаемое в выражении для колебательной энергии кристалла (9). С использованием приближенного уравнения для функции Грина (13) теперь имеем

$$\left\langle \sum_s (M_s - M_c) \langle \dot{u}_s^2 \rangle \right\rangle_c \rightarrow \int_0^{\omega_{max}} d\omega \omega^2 \left[ n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \times \\ \times \xi^2 \omega^2 \text{Im} \sum_{ss_1, \Pi_1, j} \exp \{i\mathbf{f}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_1)\} \exp \{i\mathbf{f}_1(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s})\} \bar{G}_{\mathbf{f}_1 j}(\omega) \bar{G}_{\mathbf{f}_1, j}(\omega) = \\ = - \int_0^{\omega_{max}} d\omega \omega^2 \left[ n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \xi^2 \omega^2 \frac{d}{d\omega^2} \text{Im } \bar{G}_c(\omega). \quad (18)$$

В результате с учетом (16) и (18) выражение для энергии  $\bar{E}_v$  кристалла, содержащего изотопы разных сортов, можно представить в форме

$$\bar{E}_v = \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \left[ n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \bar{g}(\omega^2), \quad \bar{g}(\omega^2) = g_c(\omega^2) + \Delta g_c(\omega^2), \quad (19)$$

где  $\bar{g}$  — искомая плотность состояний.

Напомним, что величина  $g_c$  определена была выше (см. (17)). Квадратичная же по разности масс изотопов поправка  $\Delta g_c$  к  $\bar{g}_c$ , наличие которой обусловлено нерегулярным распределением изотопов, задается формулой вида

$$\Delta g_c(\omega^2) = -\xi^2 \omega^2 \{ \omega^2 [\operatorname{Re} \bar{G}_c(\omega) \operatorname{Im} \bar{G}'_c(\omega) + \operatorname{Re} \bar{G}'_c(\omega) \operatorname{Im} \bar{G}_c(\omega)] + \operatorname{Im} \bar{G}'_c(\omega) \}. \quad (20)$$

С использованием соотношений для плотности состояний (19), (17) и (20) колебательная часть свободной энергии  $F_v$  (2) определяется с точностью до членов первого и второго порядка по разности масс изотопов.

### 3. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ, ФАКТОР ГРЮНАЙЗЕНА И ОБЪЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ В ЛИНЕЙНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ПО РАЗНОСТИ МАСС ИЗОТОПОВ. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

В случае натуральных или обогащенных смесей, образованных атомами одного элемента, такого как, например, Ge, в выражении для  $\bar{g}$  по сравнению с членами первого порядка вклад членов второго порядка по разности масс изотопов существенно меньше. И в этой работе далее мы им будем пренебрегать (члены второго порядка должны быть весьма существенны, например, для квантовых кристаллов  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ ).

Интересно, что в транспортной проблеме ситуация другая. Как известно, время релаксации из-за рассеяния фононов, обусловленного изотопическим беспорядком, пропорционально квадрату разности масс изотопов. Масштаб этого параметра определяет интенсивность пика теплопроводности. При этом линейные по разности масс изотопов эффекты тоже существуют из-за зависимости дебаевской частоты  $\omega_D$  от средней массы. Но их роль слабее. Зависимость  $\omega_D$  от  $M_c$  влияет на температуру вымерзания процессов с перебросом и, следовательно, на положение максимума на температурной шкале.

В квазигармоническом подходе и линейном по разности масс изотопов приближении с учетом (2) и (17) получаем для  $F_v$  — вклада от колебательной энергии атомов в свободную энергию — стандартное соотношение:

$$F_v = \frac{1}{2} \sum_l \omega(l) + T \sum_l \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\omega(l)}{T} \right) \right]. \quad (21)$$

Фигурирующие здесь фононные частоты зависят от объема. Для любого изотопического состава для конкретной моды  $l$  выполняется соотношение

$$M_c \omega^2(l) = \phi(l), \quad (22)$$

причем величина  $\phi(l)$  не зависит от  $M_c$ .

Отметим также, что в случае кубических кристаллов сумма по волновым векторам по зоне Бриллюэна представляется в форме

$$\sum_{\mathbf{r},j} \dots = \frac{\Omega}{2\pi^3} \sum_j \int d\mathbf{f} \dots, \quad (23)$$

где интегрирование выполняется по первой зоне Бриллюэна,  $\Omega$  — объем элементарной ячейки. При этом, по определению,

$$\Omega = D a^3, \quad \mathbf{f} = \pi\mathbf{Q}/a \quad (24)$$

( $a$  — постоянная решетки). Значение фактора  $D$  диктуется типом решетки (ОЦК, ГЦК). Существенно, что величина  $\mathbf{Q}$  является безразмерной (не зависит от объема и от температуры).

Из соотношений (23), (24) непосредственно видно, что колебательная часть свободной энергии (21) зависит от объема только через частоты колебательных мод, а от конкретных размеров зоны Бриллюэна (они меняются с температурой) — «верхнего предела» — не зависит. Иными словами, в случае кубических кристаллов при использовании для  $F_v$  формулы (21) достаточно продифференцировать по объему только подынтегральную функцию. В результате получаем

$$\left( \frac{\partial F_v}{\partial \Omega} \right)_{\Omega_0} = -\frac{1}{\Omega_0} \sum_l \gamma(l) \epsilon(\omega(l)),$$

$$\gamma(l) = -\frac{\partial \omega(l)/\partial \Omega}{\omega(l)/\Omega}, \quad \epsilon(\omega(l)) = \omega(l) \left( n(\omega(l)) + \frac{1}{2} \right). \quad (25)$$

Здесь  $\gamma(l)$  — парциальный фактор Грюнайзена для  $l$ -ой колебательной моды. С его помощью учитывается тот факт, что зависимость частот различных мод от объема неодинакова. Через  $\epsilon(l)$  обозначен вклад в тепловую энергию от одной моды.

Перейдем к коэффициенту теплового расширения кристаллической кубической решетки  $\alpha(T)$ . С использованием (5), (6) и (25) получаем

$$\alpha(T) = -\frac{1}{3\Omega_0 B_0} \frac{\partial}{\partial T} \sum_l \gamma(l) \epsilon(\omega(l)) = \frac{1}{3\Omega_0 B_0} \sum_l \gamma(l) C_l(T), \quad (26)$$

где

$$C_l(T) = \frac{\partial \epsilon(l)}{\partial T} = \frac{1}{T^2} \omega^2(l) n(\omega(l)) [n(\omega(l)) + 1]$$

— вклад в теплоемкость от колебательной  $l$ -моды (см. также, например, [1]).

Если фактор  $\gamma(l)$  при малых и больших частотах близок к некоторому среднему значению  $\gamma_0 = \text{const}$ , то вместо (26) имеем для коэффициента теплового расширения выражение вида

$$\alpha(T) \approx \frac{1}{3\Omega_0 B_0} \gamma_0 C_L(T), \quad (27)$$

где  $C_L$  — теплоемкость кристаллической решетки.

Что касается интегрального фактора Грюнайзена  $\gamma(T)$ , то по определению он равен

$$\gamma(T) = \sum_l \gamma(l) C_l(T) / \sum_l C_l(T). \quad (28)$$

Заметим, что  $\gamma(T)$  представляет собой средневзвешенную функцию вкладов отдельных мод.

Одновременно с  $\gamma(T)$  рассматривают еще и величину

$$\gamma_j(T) = \sum_l \gamma(\mathbf{k}_{lj}) C_l(T) / \sum_l C_l(T), \quad (29)$$

которая является интегральным фактором Грюнайзена для мод с поляризацией  $j$ .

Отметим, что поскольку с понижением температуры уменьшается интервал возбужденных частот, то из-за различия парциальных величин  $\gamma(l)$  при низких и высоких частотах возникает зависимость  $\gamma$  (28) от  $T$ .

Как уже отмечалось, температурная зависимость коэффициента теплового расширения во многих случаях определяется температурным поведением теплоемкости, т. е. формулой (27). Связано это с тем, что обычно фактор Грюнайзена, а также изотермический модуль сжатия сравнительно слабо зависят от  $T$ . В общем случае зависимость  $\gamma$  от  $T$  весьма существенна.

Несколько слов относительно общего случая ангармонического кристалла. Вследствие взаимодействия между фононами измеряемая частота  $l$ -ой моды  $\tilde{\omega}_l$  представляет собой сумму гармонической части и ангармонической поправки. Положим

$$\tilde{\omega}_l(\Omega, T) = \omega_l(\Omega) + \Delta_l^{(3)} + \Delta_l^{(4)}, \quad \Omega = \Omega_0 + \Delta\Omega. \quad (30)$$

Здесь  $\Delta_l^{(3)}$ ,  $\Delta_l^{(4)}$  — ангармонические вклады, связанные со стандартными ангармоническими процессами третьего и четвертого порядков (см., например, [8, 9]).

Принимая во внимание сказанное, представляется разумным определить соответствующий парциальный параметр Грюнайзена  $\gamma_l^{(a)}$  как

$$\gamma_l^{(a)} = - \left\{ \partial \ln \tilde{\omega}_l(\Omega, T) / \partial \ln \Omega \right\}_{\Omega=\Omega(T)}, \quad (31)$$

где  $\Omega(T)$  — объем с учетом теплового расширения. При этом выражение для ангармонической поправки к фактору Грюнайзена  $\gamma_l$  имеет следующий вид:

$$\Delta\gamma_l^{(a)}(T) \approx \Delta\Omega(T) \frac{\partial \gamma_l}{\partial \Omega_0} - \frac{\partial \left\{ (\Delta_l^{(3)} + \Delta_l^{(4)}) / \omega_l \right\}}{\partial \Omega_0}. \quad (32)$$

Рассмотрим теперь ситуацию, когда есть два кристалла со средними массами  $M_{c_1}$  и  $M_c = M_{c_1} + \Delta M$ . Относительное изменение величины коэффициента теплового расширения  $\Delta\alpha_c(T) = \alpha(M_c) - \alpha(M_{c_1})$  в случае  $|\Delta M| \ll M_{c_1}$  представляется в форме

$$\Delta\alpha_c \approx \alpha(M_{c_1}) \left( \frac{\Delta\gamma_c}{\gamma(M_{c_1})} + \frac{\Delta C_c}{C_L} \right), \quad (33)$$

где

$$\Delta\gamma_c(T) = \gamma(M_c) - \gamma(M_{c_1}), \quad \Delta C_c(T) = C_L(M_c) - C_L(M_{c_1}).$$



Прокомментируем соотношение (33). Характер зависимости  $\Delta\alpha_c$  от  $T$  определяется возмущением колебательного спектра. Если парциальные факторы Грюнайзена  $\gamma_l$  в целом несущественно отличаются от некоторых средних значений, то перестройка спектра слабо влияет на интегральное значение  $\gamma(T)$ , и первым слагаемым можно пренебречь. В ситуации, когда значения величин факторов  $\gamma_l$  при малых и больших частотах заметным образом различаются, существенны оба слагаемых  $\Delta\gamma_c$  и  $\Delta C_c$ .

В заключение раздела определим зависимость равновесного объема ячейки (и параметра ее) от средней массы смеси изотопов. С использованием (5), (25) и (22) при  $T = 0$  имеем

$$\delta\Omega = \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0} = \frac{1}{2B_0\Omega_0} \sum_l \gamma(l)\omega(l) \sim \frac{1}{\sqrt{M_c}}. \quad (34)$$

Заметим, что зависимость  $\delta\Omega$  ( $T = 0$ ) от  $\sqrt{M_c}$  возникает за счет нулевых колебаний атомов. При этом существование нулевой энергии является характерной особенностью квантового движения. Оно отражает тот факт, что в квантовой теории понятие полного покоя частицы лишено смысла.

Рассмотрим случай, когда имеются два кристалла со средними массами  $M_{c_1}$  и  $M_c = M_{c_1} + \Delta M$ , причем  $|\Delta M| \ll M_{c_1}$ . Тогда из (34) следует, что разность соответствующих равновесных объемов можно записать в форме

$$\delta\Omega(M_{c_1}) - \delta\Omega(M_{c_1} + \Delta M) = -\rho \Delta M / M_{c_1},$$

$$\rho = \left( \frac{1}{2B_0\Omega_0} \sum_l \gamma(l)\omega(l) \right)_{M=M_{c_1}}.$$

Для германия, например,  $\rho \approx 2 \cdot 10^{-3}$  и параметр  $\Delta M / M_{c_1}$  может составлять несколько сотых. Таким образом, изменения в относительных единицах объема при  $T = 0$  за счет варьирования состава имеют величину  $\sim 10^{-5}$ .

При произвольных температурах, опираясь на равенство (4), нетрудно показать, что для кристаллов с массами  $M_{c_1}$  и  $M_c = M_{c_1} + \Delta M$  разность соответствующих равновесных объемов определяется как

$$\Delta\bar{\Omega} = -\Delta M \left( \frac{1}{B} \frac{\partial^2 F_v}{\partial \Omega \partial M} \right)_{M=M_{c_1}}.$$

Отсюда с использованием (21) можно описать температурную зависимость фактора  $\Delta\bar{\Omega}$ .

#### 4. УНИВЕРСАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ ДЛЯ ИЗОТОПИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ

Принимая во внимание соотношение  $\omega(l) \propto M^{-1/2}$ , можно установить, как будет зависеть от изотопического состава коэффициент теплового расширения (26). Зафиксируем, для определенности, некоторый изотопический состав посредством индекса  $c_0$ . Тогда с учетом (22) для произвольного изотопического состава, который маркируем индексом  $c$ , имеем универсальное соотношение вида

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

Отсюда сразу следует, что в области предельно низких температур

$$\alpha_c(T) = \beta_{c_0} (M_c/M_{c_0})^{3/2} T^3, \quad (35)$$

где величина  $\beta_{c_0}$  не зависит от массы.

В формуле (35) коэффициент при  $T^3$  чувствителен к изотопическому составу, причем он фактически зависит от разности масс изотопов линейно. (См. также [10], где было показано, что при низких температурах тяжелые изотопические примеси действуют как центры аномальной термической дилатации.) В случае же высоких температур  $T \gg \omega_l$ , как непосредственно видно из (26), где  $C_l \approx 3[1 - \omega_l^2/(12T^2)]$ , тепловое расширение должно весьма слабо зависеть от изотопического состава.

## 5. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ И ФАКТОРА ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ГЕРМАНИЯ

С использованием изложенных в предыдущем разделе результатов были исследованы изотопические зависимости коэффициентов  $\alpha(T)$  и  $\gamma(T)$  для германия. При этом выполнены некоторые конкретные расчеты на основе микроскопических теорий.

А именно, частоты фоннных мод  $\omega(l)$  определялись в рамках теории Борна-Кармана. Соответствующие параметры силового взаимодействия найдены подгонкой под данные нейтронного эксперимента в [11]. Далее для германия значения парциальных факторов  $\gamma_l$  анализировались теоретически в работе [12] в модели зарядов на связях. Она основывается на том, что электронный заряд, который сосредоточен в центре химической связи, можно считать динамической величиной, влияющей на межатомную связь. Применение этой модели к германию обусловлено тем, что, опираясь на нее, можно описать большой плоский участок дисперсионной кривой для акустических поперечных фононов. При этом оказывается, что взаимодействие между ближайшими зарядами на связях сильнее, чем между атомом и соседним зарядом на связях. Существенно, что теория с разумной точностью описывает для целого ряда мод экспериментальные значения  $\gamma_l$ .

В данной работе использовались результаты, полученные в [11] и [12]. При расчетах  $\alpha(T)$  (26),  $\gamma(T)$  (28) и  $\gamma_j(T)$  (29), поскольку парциальные факторы  $\gamma_l$  определены в [12] только вдоль симметричных направлений, вместо интегрирования по зоне Бриллюэна интегрирование выполнялось вдоль симметричных направлений по формуле Хаустона (см. Приложение). Были взяты также следующие значения для фигурирующих в теории параметров: постоянная решетки  $a_0 = 5.658 \text{ \AA}$ ; модуль сжатия  $B_0 = 0.772 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ .

Обратим внимание на следующее обстоятельство. По определению, парциальные факторы Грюнайзена  $\gamma_l$  связаны с эффективными динамическими ангармоническими силовыми параметрами. Для примера рассмотрим простейший случай линейной цепочки с парным взаимодействием. Тогда выражение для сил межатомного взаимодействия  $f$  в виде разложения в ряд по смещениям атомов из равновесных положений  $u$  представляется как  $f = -a_2 u + a_3 u^3 + a_4 u^4$ . Здесь  $a_2$ ,  $a_3$  и  $a_4$  — силовые параметры второго, третьего и четвертого порядков. Следовательно,

$$\gamma_l = -\frac{\partial \ln \omega_l}{\partial \ln \Omega} \propto -\frac{\partial f(u)/u}{\partial u} \approx a_3 + a_4 u.$$

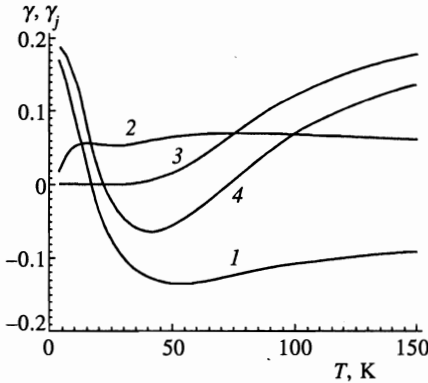


Рис. 1. Зависимости интегральных факторов Грюнайзена  $\gamma_j$  и  $\gamma$  от  $T$  в случае естественного изотопического состава. Кривые 1 и 2 описывают парциальные интегральные факторы соответственно для поперечных и продольных акустических мод. Кривая 3 отвечает оптическим модам. Кривая 4 — суммарный фактор  $\gamma$

Отсюда видно, что фактор Грюнайзена действительно определяется только ангармоническими параметрами  $a_3$  и  $a_4$ . При этом если амплитуды смещений  $u$  малы, можно положить  $\gamma_l \propto a_3$ . В общем же случае  $\gamma_l$  зависит от смещений  $u$ , в результате чего оказывается функцией не только объема, но и температуры. В проведенных расчетах принималось  $\gamma_l \propto a_{3,l}$ .

Результаты расчетов представлены на рис. 1–4 и в таблице.

На рис. 1 фигурируют графики температурной зависимости фактора Грюнайзена (28) и парциальных интегральных факторов Грюнайзена  $\gamma_j$  (29) для поперечных ( $t$ ) и продольных ( $ln$ ) акустических ветвей, а также для оптических ветвей. Для акустических продольных и оптических ветвей фактор  $\gamma_j$  положителен. Иными словами, при увеличении расстояния между атомами амплитуды соответствующих названным модам колебаний увеличиваются, а частоты уменьшаются. Для акустических  $t$ -ветвей значения  $\gamma_t$  отрицательно. (Как известно, это означает, что при изменении расстояния между атомами силы притяжения, определяющие соответствующие поперечные моды, растут быстрее, чем силы отталкивания.) При этом по абсолютной величине  $\gamma_t$  больше, чем  $\gamma_{ln}$ . Отметим также, что парциальный фактор Грюнайзена для оптических ветвей начинает «размораживаться» только при «азотных» температурах  $T \geq T_N$ . Иными словами, при температурах ниже  $T_N$  вкладом оптических мод можно пренебречь. В результате при относительно низких температурах суммарный по ветвям фактор  $\gamma$  отрицателен и при температуре  $T_m \approx 41$  К проходит через минимум. При высоких температурах  $T > T_N$  в существенной степени за счет оптических мод суммарный фактор  $\gamma$  является положительно определенным.

Сравнение расчетных данных для  $\gamma(T)$  с экспериментом (см., например, [1]) показывает, что микроскопическая теория находится в качественном согласии с экспериментом. При этом в области низких температур (слева от минимума)  $\gamma$  количественно описывается существенно лучше.

На рис. 2 и 3 изображены кривые температурной зависимости, определяющие в широком интервале температур масштаб изотопических эффектов для факторов  $\alpha(T)$  и  $\gamma(T)$  в абсолютных единицах. Представлены кривые для величин  $\Delta\gamma_c = \gamma(M_c) - \gamma(M_n)$  и  $\Delta\alpha_c = \alpha(M_c) - \alpha(M_n)$  от  $T$ , где  $M_n = 72.59$  и  $M_c = 70, 74$  и  $76$ . Напомним, что случаю естественного изотопического состава отвечает эффективная средняя масса 72.59. Массы 70, 74 и 76 соответствуют предельно обогащенным образцам. При этом по отношению к кристаллу с естественным составом образцы  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  можно рас-

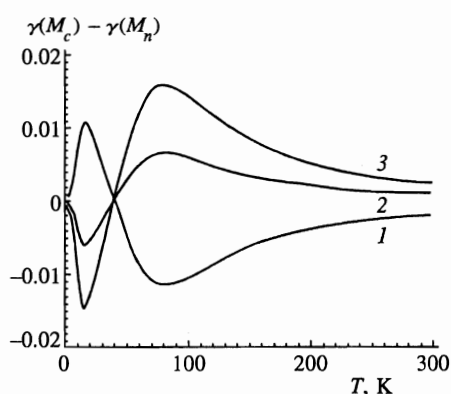


Рис. 2

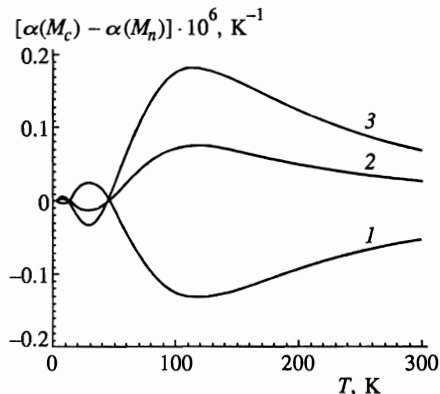


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости фактора  $\gamma(M_c) - \gamma(M_n)$  при различных значениях параметра  $M_c$ : 1 —  $M_c = 70$ , 2 —  $M_c = 74$ , 3 —  $M_c = 76$ . Для германия  $M_n = 72.59$

Рис. 3. Температурные зависимости фактора  $\alpha(M_c) - \alpha(M_n)$  для случаев легких и тяжелых изотопов: 1 —  $M_c = 70$ , 2 —  $M_c = 74$ , 3 —  $M_c = 76$

смагивать, как состоящие из «легких» и «тяжелых» изотопов.

Прокомментируем результаты для зависимостей  $\Delta\gamma_c$  и  $\Delta\alpha_c$  от  $T$ . Интересно, что графики существенно немонотонные с несколькими экстремумами (в том числе при  $T_1 \approx 22$  К и  $T_2 \approx 70$  К, где рассчитанный нами фактор  $\gamma$  меняет знак). Значения на кривых, отвечающих легким и тяжелым изотопам, имеют разные знаки. В области высоких температур при  $\sim 300$  К изотопический эффект остается конечным, из-за того что высокочастотные оптические моды все еще не полностью «разморожены». При этом, поскольку для коэффициента теплового расширения линейный изотопический эффект определяется одновременно изменением и параметра Грюнайзена, и решеточной теплоемкости, относительные изменения для  $\Delta\alpha_c(T)$ , вообще говоря, больше, чем для  $\Delta\gamma_c(T)$ .

На рис. 4 представлены кривые зависимостей  $\Delta\alpha_c/\alpha(M_n)$  от  $T$ , иллюстрирующие масштаб изотопических эффектов для высокообогащенных кристаллов по сравнению со случаем натурального германия в относительных единицах. Как видно на рис. 4а, в этом случае при температурах  $T = 5\text{--}100$  К очень сильный изотопический эффект (около 10% и более) имеет место в температурных интервалах порядка нескольких градусов ( $\approx 5$  К) вблизи точек  $T_1$  и  $T_2$ , в которых фактор  $\gamma(M_n)$  меняет знак. Согласно рис. 4б, при сравнительно высоких температурах изменения величин  $\alpha(T)$  при обогащении по изотопическому составу могут составлять проценты. При этом с ростом  $T$  фактор  $\Delta\alpha_c/\alpha(M_n)$  по абсолютной величине убывает.

Наконец, в таблице для фактора  $\Delta\alpha_c/\alpha(M_n)$  (26) с целью иллюстрации приводятся значения величин слагаемых  $\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)$  и  $\Delta C_c/C_L$  для случаев  $M_c=70, 74$  ( $M_n = 72.59$ ). Как уже отмечалось, слагаемые  $\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)$ , обусловленные перенормировкой фактора Грюнайзена, для легкого ( $M_c = 70$ ) и тяжелого ( $M_c = 74$ ) изотопов имеют противопо-

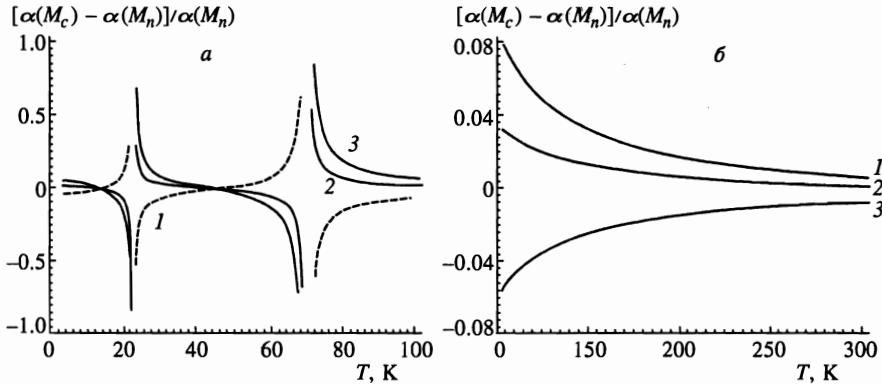


Рис. 4. Зависимость фактора  $\alpha(M_c)/\alpha(M_n) - 1$  от температуры: 1 —  $M_c = 70$ , 2 —  $M_c = 74$ , 3 —  $M_c = 76$

ложные знаки. Слагаемые  $\Delta C_c/C_L$ , обусловленные изменением теплоемкости, в отличие от  $\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)$  во всем интервале температур одного знака. При этом для легкого изотопа  $\Delta C_c/C_L$  отрицательно и положительно для тяжелого. Вдали от точек смены знака фактора Грюнайзена  $T_1$  и  $T_2$  величины  $\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)$  и  $\Delta C_c/C_L$  одного порядка. В районе же точек  $T_1$  и  $T_2$  выполняется неравенство  $|\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)| \gg |\Delta C_c/C_L|$ , т.е. для  $\Delta\alpha_c/\alpha(M_n)$  картина определяется практически только перенормировкой фактора Грюнайзена.

Отметим еще, что в температурных областях  $T_1 < T \leq T_m(\gamma)$  и  $T_2 < T \leq 300$  К слагаемые  $\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)$  и  $\Delta C_c/C_L$  не только близки по порядку величины, но и одного знака. В интервалах  $2K \leq T < T_1$  и  $T_m(\gamma) \leq T < T_2$  те же слагаемые имеют разные знаки и отчасти взаимно компенсируют друг друга. При этом, если  $2K \leq T < T_1$ , доминирует величина  $\Delta C_c/C_L$ . Если  $T_m(\gamma) \leq T < T_2$ , то преобладает  $\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)$ .

Наконец, были выполнены оценки ангармонических парциальных факторов Грюнайзена с использованием соотношений (30)–(32) на основе модели [12]. Оказалось, что для большинства мод параметры  $\gamma_i^{(a)}$  возрастают с увеличением температуры. При этом перенормировки за счет ангармонизма при  $T \approx 300$  К составляют около 10–15%. Вместе с тем в случае мягкой поперечной моды ситуация аномальная. А именно, соответствующие значения  $\gamma_i^{(a)}$  за счет ангармонизма уменьшаются по модулю, например, при комнатных температурах приблизительно в полтора раза. Основной положительный вклад вносят собственно ангармонические члены, т.е. второе слагаемое в формуле (32).

Были проведены также оценки влияния высших порядков по ангармоничности посредством замены объема на экспериментально наблюдаемый. Подобного типа поправки, вообще говоря, не малы, но качественно картина не меняется, и значения параметров  $\gamma_i^{(a)}$  для  $t$ -моды по-прежнему резко убывают с повышением температуры.

Таким образом, при учете ангармонизма должно улучшиться количественное описание стандартных экспериментальных данных по тепловому расширению для Ge (см., например, [1]).

Роль ангармонизма в проблеме теплового расширения германия в рамках микроскопической модели зарядов на связях заслуживает отдельного подробного рассмотрения.

Значения  $\Delta\gamma = \Delta\gamma(M_c)/\gamma(M_n)$  и  $\Delta C = \Delta C(M_c)/C_L(M_n)$  в зависимости от  $T$  для случаев легких ( $l, M_c = 70$ ) и тяжелых ( $h, M_c = 74$ ) изотопически обогащенных кристаллов

$T, K$	$\Delta\gamma_l$	$\Delta C_l$	$\Delta\gamma_h$	$\Delta C_h$
2	0.0001	-0.0532	-0.0001	0.0294
10	0.0119	-0.0300	-0.0069	0.0169
15	0.0439	-0.0302	-0.0248	0.0161
20	0.1723	-0.0313	-0.0955	0.0137
30	-0.0434	-0.0197	0.0234	0.0119
40	-0.0033	-0.0166	0.0010	0.0094
42.5	0.0037	-0.0162	-0.0030	0.0090
45	0.0109	-0.0159	-0.0071	0.0088
47.5	0.0189	-0.0157	-0.0116	0.0086
50	0.0280	-0.0157	-0.0168	0.0085
60	0.0979	-0.0166	-0.0565	0.0081
67.5	0.4897	-0.0227	-0.2788	0.0062
80	-0.1331	-0.0131	0.0746	0.0091
90	-0.0695	-0.0135	0.0387	0.0085
100	-0.0465	-0.0130	0.0258	0.0079
150	-0.0150	-0.0089	0.0082	0.0050
200	-0.0076	-0.0058	0.0042	0.0033
250	-0.0047	-0.0040	0.0025	0.0022
300	-0.0032	-0.0029	0.0017	0.0016

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в квазигармоническом подходе определен коэффициент теплового расширения кристаллов для изотопических смесей с учетом членов первого и второго порядков по разности масс изотопов. Получено универсальное соотношение для  $\alpha_c$ . Для германия в широком интервале температур качественно рассмотрено влияние вариации значения средней массы на факторы  $\alpha(T)$  и  $\gamma(T)$ . Выполнено сравнение соответствующих величин для высокообогащенных кристаллов и естественного состава. При этом показано, что поведение зависимости фактора  $\Delta\alpha_c/\alpha(M_n)$  от  $T$  для Ge в отличие от стандартных кристаллов в существенной степени определяется величиной  $\Delta\gamma_c/\gamma(M_n)$ , т. е. перенормировкой фактора Грюнайзена. Она доминирует в температурных интервалах порядка нескольких градусов в окрестностях  $T_1$  и  $T_2$  (при которых  $\gamma(T)$  меняет знак). Стандартная величина  $\Delta C_c/C_L$  определяет поведение  $\Delta\alpha_c/\alpha_c(M_n)$  только при весьма низких температурах  $T < T_1$ . При относительно высоких  $T$  ( $T > T_2$ ) эффекты из-за перенормировки фактора Грюнайзена и теплоемкости одного порядка и взаимно усиливают друг друга.

Благодарю Д. А. Жернова за помощь. Признателен С. М. Стишову за ценные замечания. Работа выполнена при поддержке со стороны В. И. Ожогина.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Определим интеграл вида

$$J = \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\phi I(\vartheta, \phi).$$

По условию функция  $I(\vartheta, \phi)$  обладает кубической симметрией. Пусть известны значения подинтегрального выражения вдоль симметричных направлений (100), (110) и (111). Будем обозначать их как  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Тогда согласно Хаустону приближенно имеем (см., например, [13])

$$J = \frac{4\pi}{35}(10J_A + 16J_B + 9J_C).$$

В рассмотренном выше случае германия координаты точек высокой симметрии соответственно равны:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0), \quad X = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1), \quad L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right).$$

Здесь  $\Gamma$  — центр зоны Бриллюэна,  $X$  — центр квадрата грани,  $L$  — центр шестиугольной грани,  $K$  — середина ребра шестиугольной грани. Через  $a$  обозначено ребро элементарного куба решетки.

## Литература

1. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*, Наука, Москва (1974).
2. T. N. Barron, J. G. Collins, and G. K. White, *Adv. Phys.* **29**, 609 (1980).
3. В. И. Ожогин, А. В. Инюшкин, А. Н. Толденков, Г. Э. Попов, Ю. Холлер, К. Ито, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 463 (1996).
4. Г. Лейбфрид, Э. Людвиг, *Теория ангармонических эффектов в кристаллах*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
5. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Наука, Москва (1978).
6. Г. Лейбфрид, Н. Бройер, *Точечные дефекты в металлах*, Мир, Москва (1981).
7. Ю. М. Каган, А. П. Жернов, *ЖЭТФ* **53**, 1744 (1967).
8. М. А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Москва (1967).
9. Дж. Рейсленд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975).
10. Я. А. Иосилевский, *ФТТ* **9**, 2661 (1969).
11. A. D. Zdetsis and C. S. Wang, *Phys. Rev.* **19**, 2999 (1979).
12. R. Eryigit and I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **53**, 7775 (1996).
13. А. Марадудин, Э. Монтролл, Д. Ж. Вейсс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, Мир, Москва (1965).