

# РЕШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ МЕТОДОМ МОМЕНТОВ ДЛЯ ФОНОННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО БЕСПОРЯДКА В СЛУЧАЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ ПРИ $T = 300$ К

**А. П. Жернов**

*Институт сверхпроводимости и физики твердого тела  
Российского научного центра «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 января 2001 г.

Обсуждается вопрос решения кинетического уравнения методом моментов для теплопроводности диэлектриков и полупроводников. На основе микроскопических моделей получены оценки влияния изотопического беспорядка на теплосоппротивление кристаллов германия в многомоментном приближении. Учитывались вклады в теплопроводность от акустических и оптических фононов. Для образцов природного состава определялось избыточное по сравнению с высокообогащенными образцами теплосоппротивление  $\Delta W$ . Для германия наблюдается хорошее согласие между теорией и экспериментом для  $\Delta W$ . В случае кремния теоретическое значение существенно меньше экспериментальной величины  $\Delta W$ .

PACS: 66.70.+f, 05.60.Gg

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие благодаря развитию технологий получения сверхчистых материалов синтезированы практически химически чистые и изотопически высокообогащенные массивные монокристаллы алмаза, германия и кремния. При этом синтезированы также монокристаллы с промежуточными составами по изотопам разных сортов. Кристаллы алмаза с различным изотопическим составом выращены в лаборатории фирмы General Electric (США), а германия — совместными усилиями Института молекулярной физики РНЦ «Курчатовский институт» (Россия) и Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США). Недавно совместно усилиям ученых России, Германии и Японии изготовлены изотопически обогащенные кристаллы кремния. С помощью этих монокристаллов изучено влияние соотношения количества изотопов на различные физические свойства. Имеются работы, в которых исследовано поведение теплопроводности  $\kappa(T)$ : теплоперенос в случае алмаза изучался в [1–4], а поведение  $\kappa(T)$  в случаях германия и кремния рассмотрено соответственно в [5, 6] и [7–9].

Обратим внимание на то, что в прошлом году под руководством Г. Г. Девярых (Нижний Новгород, Институт химии сверхчистых материалов) выращены совершенные и высокообогащенные монокристаллы  $^{28}\text{Si}$  (99.9%). На полученных образцах проведены измерения теплосоппротивления  $W$ . Они были выполнены в группе М. Кардоны (Штутгарт), причем исследована область температур от гелиевых до комнатных [8]. В группе А. В. Гусева (Нижний Новгород) исследован температурный интервал примерно от 70 до 300 К [10]. Данные по  $W$  для  $^{28}\text{Si}$  сравнивались с данными для образцов кремния природного состава ( $^{nat}\text{Si}$ ). Отметим, что результаты для избыточного теплосоппротивления  $\Delta W = W(^{nat}\text{Si}) - W(^{28}\text{Si})$  (за счет изотопического беспорядка), определенные в работах [8, 11] при комнатной температуре  $T = 300$  К, отличаются в несколько раз.

Общие вопросы теории теплопроводности диэлектриков и полупроводников изложены в целом ряде монографий (см., например, [11], а также [12]).

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. процессы с сохранением квазиимпульса, сами по себе не приводят к конечной величине теплосоппротивления. Вместе с тем, в интервале температур, где вымерзают резистивные, т.е. сопровождающиеся потерей квазиимпульса, процессы рассеяния фононов на фононах ( $U$ -процессы),  $N$ -процессы могут определять структуру стационарного неравновесного распределения фононов. В результате их роль оказывается весьма существенной. Поэтому при анализе влияния различных релаксационных механизмов широко используются результаты работы [13] (см. также [14]). В работе [13] качественно учтена специфическая роль  $N$ -процессов и получено сравнительно простое выражение для коэффициента теплопроводности. При этом сделан целый ряд упрощающих предположений. А именно, использовалось дебаевское приближение для описания фононных мод и не делалось различия между продольными и поперечными модами. Одновременно зависимости скоростей ангармонической релаксации фононных мод от частоты и температуры описывались посредством, вообще говоря, простых степенных законов, предложенных в [15]. В выражениях для скоростей релаксации  $N$ - и  $U$ -процессов фигурируют параметры, которые находятся путем подгонки под эксперимент. Принималось также, что скорость релаксации за счет изотопического беспорядка пропорциональна  $\omega^4$  (относительно граничного рассеяния см., например, [16]).

Отметим, что теория [13] была обобщена на случай сильной анизотропии фононного спектра, связанной в кремнии и германии с наличием мягких поперечных мод (см. [6, 17]).

Автору известны всего две работы [18, 19], посвященные полупроводникам четвертой группы, в которых выполнены последовательные расчеты в рамках кинетического уравнения на основе использования микроскопических моделей для описания фононных мод и ангармонического взаимодействия. В работе [18] проанализировано поведение теплопроводности германия в широком интервале температур (от гелиевых до комнатных). При этом детально рассмотрена роль различных ангармонических  $N$ - и  $U$ -процессов ( $t + t \rightarrow l$ ,  $t + l \rightarrow l$ ,  $l + l \rightarrow l$ ). Одновременно учитывалось граничное рассеяние и рассеяние, связанное с изотопическим беспорядком. От-

метим также, что в [18] была использована изотропная континуальная модель для описания в аналитическом виде как фононов, так и ангармонического взаимодействия. Кинетическое уравнение решалось в многомоментном приближении, причем неравновесная поправка к равновесной функции распределения фононов выбиралась в форме

$$\Phi_z(\mathbf{q}, j) = -q_z \sum_{r'} \eta_{r'}^j \left( \frac{|\mathbf{q}|}{q_D} \right)^{r'}.$$

В расчетах в разложении по моментам учитывалось несколько первых членов.

В относительно недавно опубликованной работе [19] подробно исследован теплоперенос в кристаллах Ge и Si с разным изотопическим составом. Авторы развили модель анизотропного парного межатомного взаимодействия и в ее рамках описали фононные спектры, тепловое расширение, а также ангармоническое взаимодействие фононов. Учитывались вклады от акустических и оптических фононных мод. Что касается кинетического уравнения, то оно решалось итерационным методом. Обратим внимание на то, что теоретические результаты [19] для высокообогащенного Si<sup>28</sup> в максимуме в несколько раз отличаются от экспериментальных данных [8]. Возможно, это связано с использованием итерационной процедуры, которая может оказаться неэффективной именно в районе максимума  $\kappa(T)$ .

Таким образом, в самые последние годы получен большой экспериментальный материал по теплопроводности кристаллов C, Si, Ge для высокообогащенных по изотопическому составу образцов. Выполненные на данный момент теоретические расчеты позволяют описать влияние изотопического беспорядка на поведение  $\kappa(T)$  как в области максимума, так и при комнатной температуре только качественно. Значительное количественное расхождение между теорией и экспериментом требует использования более совершенных методик теоретических расчетов и, в частности, выяснения роли анизотропии упругого рассеяния фононов на изотопах.

В настоящей работе излагается основанный на использовании теории представлений метод определения линейно независимых симметризованных моментов, фигурирующих в проблеме решеточной теплопроводности. Рассмотрены случаи кристаллов с кубической структурой, а также с гексагональной и тетрагональной структурами, которые обладают соответственно точечной симметрией групп  $D_{6h}$  и  $D_{4h}$ .

Далее выполняются расчеты для кристаллов

Ge и Si с природным по распределению изотопов составом. Определена часть теплосопротивления  $\Delta W$ , обусловленная изотопическим беспорядком. Мы ограничились практически важным случаем комнатных температур  $T = 300$  К. Кинетическое уравнение решалось, вообще говоря, в многомоментном приближении с учетом вклада в оператор рассеяния от изотопического механизма рассеяния и ангармонического взаимодействия фононов. Для фононного спектра использовалась многочастичная модель зарядов на связях [20, 21], а также предложенная в [19] модель, которая в парном приближении описывает гармоническое и ангармоническое межатомные взаимодействия. Модель зарядов на связях (3С) более точная, чем модель развитая в [19], но существуют сложности в задании ангармонизма.

В первом приближении можно определить  $\Delta W$ , основываясь только на знании изотопического механизма рассеяния, с пробной функцией неравновесного распределения фононов. Данная пробная функция обладает необходимыми свойствами, которые обусловлены симметрией кристалла, и позволяет учесть возможное различие в знаках групповых скоростей акустических и оптических фононов, именно в этом случае нами использовалась модель 3С.

В общем случае решения кинетического уравнения в многомоментном приближении, когда нужно одновременно рассматривать изотопический и ангармонический механизмы рассеяния фононов, использовалась модель [19].

## 2. ТЕОРИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЗАЙМАНА. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

В рамках кинетического уравнения на основе вариационного принципа строгая теория фононной теплопроводности, как отмечалось, была построена Займаном. Она изложена, например, в известной монографии [11] и не потеряла до сих пор актуальности.

В этой теории кинетическое уравнение линейризуется путем замены в полевом члене чисел заполнения для фононных мод  $n(\mathbf{q}, j)$  на их равновесные значения  $n_0(\mathbf{q}, j)$ . Одновременно в интеграле столкновений возникает функция  $\Phi_\alpha(\mathbf{q}, j)$ , которая характеризует малые отклонения от равновесия. В низ-

шем порядке по температурному градиенту

$$n(\mathbf{q}, j) = n_0(\mathbf{q}, j) + \Phi_z(\mathbf{q}, j)n_0(\mathbf{q}, j)(n_0(\mathbf{q}, j) + 1)\frac{\partial T}{\partial z}. \quad (1)$$

При этом функция  $\Phi_z$  удовлетворяет уравнению вида

$$X_z(\mathbf{q}, j) = - \sum_{j'} \int d\mathbf{q}' P(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j') \Phi_z(\mathbf{q}', j'), \quad (2)$$

где

$$X_z(\mathbf{q}, j) = \frac{h\omega(\mathbf{q}, j)}{k_B T^2} n_0(\mathbf{q}, j)(n_0(\mathbf{q}, j) + 1)v_z(\mathbf{q}, j). \quad (3)$$

Здесь и ниже  $\omega(\mathbf{q}, j)$ ,  $v_z(\mathbf{q}, j)$  и  $\mathbf{e}(\mathbf{q}, j)$  — соответственно частота, групповая скорость и вектор поляризации фононной моды  $\{\mathbf{q}j\}$ . Что касается величины  $P(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j')$ , то она представляет собою матричный элемент оператора рассеяния между состояниями  $\mathbf{q}, j$  и  $\mathbf{q}', j'$ . Согласно принципу микроскопической обратимости  $P(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j') = P(\mathbf{q}', j'; \mathbf{q}, j)$ . В рассматриваемом случае оператор  $P$  определяется как сумма трех слагаемых, которые описывают рассеяние фононов на границах образца, ангармоническое взаимодействие и еще влияние изотопического беспорядка.

Приведем явные выражения для слагаемых  $P_{iso}(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j')$  и  $P_{anh}(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j')$ , которые характеризуют изотопическое и ангармоническое рассеяние (см., например, соответственно, [11] и [12, 22]). Имеем, во-первых,

$$P_{iso}(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j') = \frac{V_0 \xi^2}{8\pi^2} \omega(\mathbf{q}, j)\omega(\mathbf{q}', j') |\mathbf{e}(\mathbf{q}, j) \mathbf{e}(\mathbf{q}', j')|^2 \times N_{qq'}^{jj} \delta\{\omega(\mathbf{q}, j) - \omega(\mathbf{q}', j')\}. \quad (4)$$

Кроме того, положено  $N_{qq'}^{jj} = n_0(\mathbf{q}, j)(n_0(\mathbf{q}', j') + 1)$ . Здесь через  $\xi^2 = (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) / \langle M \rangle^2$  обозначен параметр, который описывает изотопический беспорядок. При этом

$$\langle M \rangle = \sum_i c_i M_i,$$

где  $c_i$  — концентрация атомов-изотопов сорта  $i$ .

Как известно, выражение для ангармонической части оператора столкновений громоздкое. Однако многие его члены можно объединить, если формально ввести отрицательные индексы поляризации:  $-j \leq j_s \leq j$ . Положим, по определению,

$\omega(\mathbf{q}, -j) = -\omega(\mathbf{q}, j)$ . Квадрат модуля ангармонической вершины обозначим как

$$|\Phi_{j j' j''}^{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''}|^2 = D_{j j' j''}^{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''},$$

тогда

$$D_{j j' j''}^{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''} = -D_{-j j' j''}^{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''}.$$

Кроме того, имеем  $\Phi_z(-\mathbf{q}, -j) = -\Phi_z(\mathbf{q}, j)$ . В результате получаем

$$P_{anh}(\mathbf{q}, j_s; \mathbf{q}', j_{s'}) = \frac{\pi}{2k_B T^2 \hbar^2} \times \sum_{\mathbf{q}'' j_s''} \frac{D_{j_s j_s' j_s''}^{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''} \delta\{\omega(\mathbf{q}, j_s) + \omega(\mathbf{q}', j_{s'}) + \omega(\mathbf{q}'', j_s'')\}}{\text{sh } \beta_{j_s}^{\mathbf{q}} \text{sh } \beta_{j_{s'}}^{\mathbf{q}'} \text{sh } \beta_{j_s''}^{\mathbf{q}''}}, \quad (5)$$

где  $\beta_{j_s}^{\mathbf{q}} = \hbar\omega(\mathbf{q}, j_s)/2k_B T$ . Коэффициент теплопроводности задается равенством

$$\kappa(T) = -\frac{k_B T^2}{8\pi^3} \sum_j \int d\mathbf{q} \chi(\mathbf{q}, j) \Phi(\mathbf{q}, j). \quad (6)$$

Следуя Займану, определим теплосопrotивление  $W = 1/\kappa$  в форме

$$W = \frac{8\pi^3}{k_B T^2} \sum_{j, j'} \iint d\mathbf{q} d\mathbf{q}' \Phi(\mathbf{q}, j) P(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j') \times \Phi(\mathbf{q}', j') \left( \sum_j \int d\mathbf{q} X(\mathbf{q}, j) \Phi(\mathbf{q}, j) \right)^{-2}. \quad (7)$$

Отметим, что согласно вариационному принципу функция  $\Phi_z(\mathbf{q}, j)$ , удовлетворяющая кинетическому уравнению (2), реализует минимум выражения (6).

Как правило, пробную функцию выбирают в виде разложения по некоторому набору функций  $\{\varphi_r\}$  с коэффициентами  $\eta_r$ , которые подлежат нахождению. Соответствующая система уравнений относительно  $\eta_r$  имеет следующий вид:

$$X_r = \sum_{r'} P_{rr'} \eta_{r'},$$

где  $X_r$  и  $P_{rr'}$  — матричные элементы операторов  $X$  и  $P$  в системе функций  $\{\varphi_r\}$ .

Конкретный выбор функций в методе моментов рассмотрен в следующем разделе.

### 3. О ВЫБОРЕ МОМЕНТОВ

При низких температурах фонон-фононные переходы являются существенно неупругими. Поскольку

возбуждены фононы только с малыми квазиимпульсами, переходы с перебросом ( $U$ -процессы) возможны для неравновесных мод, расположенных лишь в некоторых частях неприводимой части зоны Бриллюэна. В результате вероятность перехода в упорядоченном кристалле  $P(\mathbf{q}, j; \mathbf{q}', j')$  должна зависеть и от абсолютных значений векторов  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}'$ , и от их относительной ориентации в пространстве обратной решетки. Нормальные процессы обеспечивают наличие конечного числа неравновесных мод в области их наиболее эффективного рассеяния с перебросом. Появление в кристаллической решетке изотопов разных сортов, на которых фононы рассеиваются упругим образом, вообще говоря, дополнительно изотропизирует неравновесную функцию распределения фононов  $\Phi(\mathbf{q}, j)$ . Причем такая изотропизация имеет место при температурах, когда процессы неупругого рассеяния на фононах и упругого рассеяния на примесях одинаковы по порядку величины. Но в условиях сильной анизотропии фононного спектра (связанной, например, со слабодисперсными поперечными модами) упругое рассеяние из-за изотопического беспорядка также оказывается существенно анизотропным. Таким образом, при низких температурах из-за  $U$ -процессов и анизотропии фононного спектра явный учет нестандартной структуры функции распределения  $\Phi(\mathbf{q}, j)$  носит принципиальный характер. Затем при температурах  $T \geq \theta_D/6$  возбуждены практически все группы акустических фононов и начинают доминировать ангармонические процессы рассеяния разных типов. При этом роль изотопического рассеяния в принципе незначительна. В такой ситуации распределение стандартного вида

$$\Phi_z(\mathbf{q}, j) \propto q_z \omega(\mathbf{q}, j)$$

должно удовлетворительно описывать реальное распределение по импульсам. Однако и здесь нельзя исключить возможности проявления влияния сильной анизотропии спектра фононов на функцию распределения  $\Phi$ .

Принимая во внимание сказанное, обсудим вопрос, каким образом можно задать моменты, фигурирующие в разложениях для стационарного распределения  $\Phi_\alpha(\mathbf{q}, j) = \omega(\mathbf{q}, j) \phi(\mathbf{q}, j)$ . По определению  $\Phi_\alpha(\mathbf{q}, j)$  является кусочно-непрерывной, периодической с периодом решетки функцией и обладает точечной группой симметрии кристалла. Так что  $\phi(\mathbf{q}, j)$  можно разложить в ряд по функциям  $g_\alpha^{(im)}(\mathbf{q}, j)$ ,  $f_j^{(ri)}(\mathbf{q})$ . При этом момент  $g_\alpha^{(im)}$  преобразуется по векторному представлению и характеризует угловую зависимость распределения. Моменты

типа

$$f_j^{(r_l)}(\mathbf{q}) = (q/q_D)^l, \quad l = 0, n_r$$

(если  $\mathbf{q}$  задается вне пределов первой зоны Бриллюэна, то следует рассмотреть величину  $\mathbf{q} + \mathbf{B}$ , где  $\mathbf{B}$  — один из векторов обратной решетки) учитывают зависимость распределения от  $|\mathbf{q}|$ .

По теореме Рисса–Фишера, если  $\{\varphi(r)\}$  — полный ортонормированный набор функций и последовательность чисел  $\eta_r$  таков, что ряд  $\sum_{r=1}^{\infty} \eta_r^2$  сходится, то  $\eta_1 \varphi^{(1)} + \eta_2 \varphi^{(2)} + \dots$  сходится в среднем к  $\Phi$ . При этом согласно теореме единственности  $\{\eta_r\}$  задают однозначно почти всюду  $\Phi(\mathbf{q})$  в области определения, в частности, если функция распределения  $\Phi(\mathbf{q})$  непрерывна, то непрерывна всюду.

Рассмотрим подробно моменты типа  $g_\alpha^{(i_m)}$ . По условию они обладают теми же свойствами, что и компоненты вектора групповой скорости  $v_\alpha(\mathbf{q}, j) = \partial \omega(\mathbf{q}, j) / \partial q_\alpha$ . С целью сокращения записи индекс поляризации мод  $j$  в дальнейшем в этом разделе будем опускать.

Принимая во внимание сказанное, в качестве соответствующих моментов, описывающих угловую зависимость  $\Phi_\alpha(\mathbf{q})$ , удобно выбрать функции вида

$$g_\alpha^{(i_m)}(\mathbf{q}) = v_{\alpha_1}^{(i_1)} \dots v_{\alpha_j}^{(i_j)}, \quad i_1 + i_2 + \dots + i_j = m, \quad (8)$$

где  $i_s$  — целые числа. В случае кубического кристалла при преобразованиях симметрии  $G \in O_h$  компонента  $v_\alpha(\mathbf{k})$  преобразуется как базисная функция неприводимого представления  $\nu = F_{1u}$ . Моменты же (8) при  $n \neq 1$  образуют базис приводимого представления  $\Gamma_{n\nu}$ , являющегося прямым произведением  $n$  представлений  $\Gamma_\nu$ :

$$\Gamma_{n\nu} = \bigotimes_{i=1}^n \Gamma_\nu. \quad (9)$$

Функция  $\Phi_\alpha$  преобразуется по неприводимому представлению  $F_{1u}$ . Поэтому из набора моментов (8), образующих базисы представлений (9), следует выбрать функции, имеющие тип симметрии  $F_{1u}$ . Искомые моменты можно определить с помощью проекционных операторов

$$P^{(\nu)} = \frac{f^{(\nu)}}{g} \sum_G \chi_\nu(G) G, \quad (10)$$

где  $f^{(\nu)}$  — размерность неприводимого представления  $\nu$ ,  $\chi_\nu(G)$  — характер неприводимого представления  $\nu$  для  $G$ . Имеем

$$g_\nu = P^{(\nu)} g_n, \quad (11)$$

где  $g_n$  — базисная функция приводимого представления  $\Gamma_{n\nu}$ .

Учитывая, что компоненты групповой скорости  $v_x, v_y$  и  $v_z$  преобразуются под действием  $G$  как координаты  $x, y$  и  $z$ , и непосредственно используя (10) и (11), можно найти функции  $g_\nu$ .

Полное число линейно независимых функций вида (8) для некоторого  $m$  равно  $(m+1)(m+2)/2$ . Число фигурирующих в разложении для  $\Phi_\alpha(\mathbf{q})$  линейно независимых моментов типа  $\{g_\alpha^{(i_m)}\}$  существенно меньше. Оно задается кратностью вхождения  $\nu$ -го представления  $m_\nu$  в приводимое представление  $\Gamma_{n\nu}$ . Если известны характеры  $[\chi^n]G$  представления  $\Gamma_{n\nu}$ , то

$$m_\nu = \frac{1}{g} \sum_C g_C \chi_\nu(C) [\kappa^n](C),$$

где  $g_C$  и  $g$  — числа элементов в  $C$ -классе и в группе. По определению представление  $\Gamma_{n\nu}$ , реализуемое функциями вида  $v_{\alpha_1}^{(i_1)} \dots v_{\alpha_j}^{(i_j)}$ , симметрично по всем индексам  $\alpha_1 \dots \alpha_j$ . Характеры для таких представлений находятся по формуле [23]:

$$[\chi^n]G = \sum_{\{p\}} \frac{\chi^{p_1}(G) \dots \chi^{p_n}(G)}{p_1! 2p_2! \dots np_n!}. \quad (12)$$

В равенстве (12)  $p_i$  — целые положительные числа. Символ  $\{\dots\}$  обозначает суммирование по всем возможным наборам  $p_i$ , удовлетворяющим условию

$$p_1 + 2p_2 + \dots + np_n = n. \quad (13)$$

В табл. 1 для кубических кристаллов приведены характеры тензорных представлений  $\Gamma_{n\nu} = \bigotimes_{i=1}^n \Gamma_{1u}$ , значения  $m$ , где  $m$  — кратность вхождения  $F_{1u}$  в  $\Gamma_{n\nu}$ , и эквивалентные базисы неприводимого представления  $\Gamma_{1u}$ .

Рассмотрим еще кристаллы с гексагональной и тетрагональной структурами, которые обладают соответственно точечной симметрией групп  $D_{6h}$  и  $D_{4h}$ . При этом координата  $z$  вдоль оси симметрии четвертого порядка для  $D_{4h}$  и шестого порядка для  $D_{6h}$  реализует одномерное неприводимое представление, обозначаемое через  $A_{2u}$  для обеих групп, а координаты  $x$  и  $y$  являются базисами двумерных неприводимых представлений ( $E_{1u}$  для  $D_{6h}$  и  $E_u$  для  $D_{4h}$ ). По этой причине полиномы вида  $x^i y^j z^k$  можно представить как произведение функций из базисов тензорных представлений  $\Gamma_n = \bigotimes_{i=1}^n A_{2u}$  и  $\Gamma_m = \bigotimes_{i=1}^m E_{1u}$  или  $\Gamma_m = \bigotimes_{i=1}^m E_u$ . Представление  $\Gamma_n$  для всех  $n$  одномерно; при этом  $z^n$  для четных  $n$  является базисом  $A_{1g}$ , для нечетных — базисом  $A_{2u}$ . В табл. 2 приведены характеры представлений

**Таблица 1.** Характеры тензорных представлений  $\Gamma_{n\nu} = \bigotimes_{i=1}^n \Gamma_{1u}$  и эквивалентные базисы неприводимого представления  $\Gamma_{1u}$

$n$	Класс					$m$	Линейно независимые моменты
	$E$	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$		
1	3	-3	1	-1	0	1	$x$
3	10	-2	0	-2	1	2	$x^3, x(y^2 + z^2)$
5	21	-3	1	-3	0	4	$x^5, x^3(y^2 + z^2), x(y^4 + z^4), xy^2z^2$
7	36	-4	0	-4	0	6	$x^7, x^5(y^2 + z^2), x^3(y^4 + z^4),$ $x(y^6 + z^6), x(y^4z^2 + y^2z^4), x^3y^2z^2,$
9	55	-5	1	-5	1	9	$x^9, x^7(y^2 + z^2), x^5(y^4 + z^4),$ $x^3(y^6 + z^6), x(y^8 + z^8), x(y^2z^6 + y^6z^2),$ $x^3(y^2z^4 + y^4z^2), x^5y^2z^2, xy^4z^4$

*Примечание.*  $m$  — кратность вхождения  $F_{1u}$  в  $\Gamma_n$  для группы  $O_h$ .

**Таблица 2.** Характеры тензорных представлений  $\Gamma_n = \bigotimes_{i=1}^n A_{2u}$ ,  $\Gamma_m = \bigotimes_{i=1}^m E_u$  и эквивалентные базисы неприводимых представлений  $A_{1g}$  ( $n$  — четное) и  $E_u$  ( $n$  — нечетное) для групп  $D_{4h}$  и  $D_{6h}$

$n$	Класс							Линейно независимые моменты	
	$\frac{E^*}{E}$	$\frac{C_2^*}{C_2}$	$2C_4^*$	$2C_3$	$2C_6$	$\frac{2U_2^*}{3U_2}$	$\frac{2U_2^*}{3U_2}$	$D_{4h}$	$D_{6h}$
1	2	-2	-1	0	1	0	0	$x$	$x$
2	3	3	0	-1	0	1	1	$x^2 + y^2$	$x^2 + y^2$
3	4	-4	1	0	-1	0	0	$xy^2, x^3$	$x(x^2 + y^2)$
4	5	5	-1	1	-1	1	1	$x^2y^2, x^4 + y^4$	$(x^2 + y^2)^2$
5	6	-6	0	0	0	0	0	$x^3y^2, xy^4, x^5$	$x(xy + y^2)^2,$ $xy^2(y^2 - 3x^2)$
6	7	7	1	-1	1	1	1	$x^2y^2(x^2 + y^2),$ $y^6 + z^6$	$(x^2 + y^2)^3,$ $x^6 - 15x^4y^2 +$ $+15x^2y^4 - y^6$
7	8	-8	-1	0	1	0	0	$x^5y^2, x^3y^4,$ $xy^6, x^7$	$x(x^2 + y^2)^3,$ $x^3(x^4 + 7y^4),$ $xy^2(y^2 - 3x^2)(x^2 + y^2)$

*Примечание.* Класс для  $D_{4h}$  помечен звездочкой.

$\Gamma_m$  для  $D_{6h}$  и  $D_{4h}$ , эквивалентные базисы представлений  $A_{1g}$  и  $E_{1u}$  (или  $E_u$ ).

Обратим внимание на то, что в [24] содержатся таблицы, в которых для большинства кристаллических классов и текстур приведены явные выражения для простейших векторных функций  $\mathbf{A}(\mathbf{k})$ , совместимых с симметрией кристаллов и текстур. Используя эти таблицы, можно также определить первые два-три дополнительных угловых момента. На-

конец, при выборе распределения в форме

$$\Phi_z(\mathbf{q}, j) = v_z(\mathbf{q}, j) \omega(\mathbf{q}, j) F_j(\mathbf{q}) \quad (14)$$

для описания угловой зависимости можно использовать специально выбранные гармоники. Они определяются в виде некоторой комбинации сферических гармоник и обладают соответствующей симметрией кристалла. Для гексагональных, тетрагональ-

ных и тригональных кристаллов подобные гармоники определены в работе [25].

В случае кубического кристалла в дебаевском приближении, когда  $v_\alpha(\mathbf{q})$  пропорционально  $v_\alpha$ ,  $\{g^{(a,n)}\}$  оказываются полиномами от  $v_x, v_y, v_z$ . Число линейно независимых функций  $\{g^{(i_m)}\}$  существенно уменьшается. Имеем

$$\begin{aligned} g_\alpha^{(1)} &= g_s(\mathbf{n}) = \sum_\alpha v_\alpha n_\alpha, \\ g_\alpha^{(2)} &= \sum_\alpha v_\alpha^3 n_\alpha, \quad g_\alpha^{(3)} = \sum_\alpha v_\alpha^5 n_\alpha, \\ g^{(3)} &= (v_x^4 + v_y^4 + v_z^4)g_s(\mathbf{n}), \\ g_\alpha^{(5)} &= \sum_\alpha v_\alpha^5 n_\alpha, \quad g^{(6)} = (v_x^6 + v_y^6 + v_z^6)g_s(\mathbf{n}), \\ g_\alpha^{(7)} &= \sum_\alpha v_\alpha^9 n_\alpha, \quad g_\alpha^{(8)} = (v_x^8 + v_y^8 + v_z^8)g_s(\mathbf{n}) \quad (15) \end{aligned}$$

( $\mathbf{n}$  — единичный вектор в направлении внешнего поля).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ ПРИ $T = 300$ К. ВКЛАД ИЗОТОПИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РАССЕЯНИЯ В ТЕПЛОСОПРОТИВЛЕНИЕ

В первую очередь были проанализированы в рамках вариационной процедуры данные по теплопроводности, полученные для германия в области относительно высоких температур.

Вклад в теплосопротивление от изотопического рассеяния был оценен сначала на основе стандартных соотношений теории Займана (4), (5) и (8). Для описания фононного спектра использовалась модель зарядов на связях. Ранее в рамках этой модели нами анализировалось влияние соотношения количества изотопов на постоянную решетки и линейный коэффициент теплового расширения в случаях германия и кремния [27]. Расчеты были выполнены с использованием для неравновесной части функции распределения фононов представлений вида  $\Phi_\alpha \propto \omega(\mathbf{q}, j)v_z(\mathbf{q}, j)$  с учетом и без учета вклада от оптических мод.

Сравним пробную функцию

$$\Phi_z(\mathbf{q}, j) \sim \omega(\mathbf{q}, j)v_z(\mathbf{q}, j) \quad (16)$$

со стандартной функцией

$$\Phi_z(\mathbf{q}, j) \propto q_z, \quad (17)$$

которая описывает распределение неравновесных фононов для изотропного континуума. Непосредственно видно, что, во-первых, функция (16) в отличие от (17) может иметь за счет множителя  $v_z(\mathbf{q}, j)$ , обозначающего групповую скорость, произвольный знак. Это обстоятельство является существенным, так как оптические фононы с  $v_z < 0$  могут давать заметный вклад в  $\Delta W$  (для акустических фононов, как правило,  $v_z > 0$ ). Во-вторых, функция (16) обладает трансляционной симметрией и, следовательно, корректно описывает вклады в  $\Delta W$  от фононов с векторами  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$ , которые различаются на один из векторов обратной решетки (соответствующие вклады равны). Функция (17) таким свойством не обладает.

Согласно выполненным теоретическим расчетам при  $T = 300$  К значение  $\Delta W = W(^{nat}\text{Ge}) - W(^{28}\text{Ge})$  для натурального состава ( $\xi^2 = 5.89 \cdot 10^{-4}$ ) составляет  $0.20 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$  без учета вклада от оптических мод и  $0.32 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$ , если соответствующий вклад учитывается. Обратим внимание на то, что при стандартном выборе  $\Phi_\alpha \propto q_\alpha$  получаем  $\Delta W = 0.75 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$ . Экспериментальное значение  $\Delta W$  составляет  $0.26 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$ .

Экспериментальные данные для теплопроводности  $\kappa$  и вклада от изотопического механизма рассеяния в теплосопротивление  $\Delta W$  приведены в табл. 3. Напомним, что изотопический беспорядок характеризуется параметром  $\xi^2 = (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) / \langle M \rangle^2$ .

Кроме того, выполнены оценки роли многомоментных поправок при решении кинетического уравнения в рамках модели динамического парного взаимодействия, подробно изложенной в [19]. Эта модель описывает как гармоническую, так и ангармоническую части взаимодействия. В отличие от модели зарядов на связях [20, 21] в [19] учитывается только парное межатомное взаимодействие. В расчетах используются первые три дополнительных момента из (15) и два момента типа  $(|\mathbf{q}|/q_D)^l$  ( $l = 1, 2$ ). Кинетическое уравнение решалось численно при одновременном рассмотрении ангармонического и изотопического механизмов рассеяния фононов. Оказалось, что учет дополнительных моментов уменьшает значение  $\Delta W$  приблизительно на 20%. При этом в модели [19] результирующее значение  $\Delta W = 0.23 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$ . (Влияние моментов более высоких порядков несущественно.) Таким образом, для германия при  $T = 300$  К вклад от изотопического механизма рассеяния в полное теплосопротивление составляет около 15–20%, что находится в хорошем согласии с экспериментом.

Отметим интересный результат, который следует

Таблица 3. Экспериментальные значения теплопроводности  $\kappa$  и теплосоппротивления  $\Delta W$ , обусловленного изотопическим рассеянием в кристаллах германия [5]

$\xi^2$	$8.16 \cdot 10^{-8}$		$7.75 \cdot 10^{-5}$	
$T, \text{ К}$	$\kappa,$ $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\kappa,$ $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\Delta W,$ $\text{Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$	
300	0.697	0.695	0.004	
250	0.862	0.844	0.029	
200	1.14	1.105	0.028	
150	1.70	1.62	0.030	

$\xi^2$	$5.89 \cdot 10^{-4}$		$1.54 \cdot 10^{-3}$	
$T$	$\kappa,$ $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\Delta W,$ $\text{Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$	$\kappa,$ $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\Delta W,$ $\text{Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$
300	0.590	0.26	0.537	0.43
250	0.795	0.258	0.628	0.44
200	0.889	0.248	0.753	0.45
150	1.23	0.223	0.981	0.43

из данных [5], приведенных в табл. 3. Оказывается, что при  $T = 150\text{--}250 \text{ К}$  данные по примесной части теплосоппротивления  $\Delta W$  для образцов  $^{70}\text{Ge}$  (96.3%) и природного изотопического состава в пределах погрешности эксперимента ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат. Иными словами, выполняется соотношение  $\Delta W \propto \xi^2$ . Однако данные для состава  $^{70/76}\text{Ge}$  (50%/50%) на прямую не ложатся. Экспериментальные значения  $\Delta W$  существенно меньше, чем теоретические. Сходная ситуация имела место и при анализе спектров неупругого рассеяния нейтронов [28]. Возможно, что для  $^{70/76}\text{Ge}$  отклонения  $\Delta W$  от линейной зависимости обусловлены эффектом локального упорядочения легких и тяжелых изотопов.

Также были выполнены оценки величин  $\Delta W$  для природного кремния ( $\xi^2 = 2.02 \cdot 10^{-4}$ ). При  $T = 300 \text{ К}$  в тех же моделях [20, 21] и [19] и приближениях при решении кинетического уравнения найдено, что  $\Delta W$  равно соответственно 0.09 и 0.071  $\text{Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$ . Как уже отмечалось, согласно экспериментальным данным [7, 21] значение  $\Delta W \approx 0.142 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{К}$ , что составляет около 60% от полного теплосоппротивления. (По данным [21]  $\Delta W/W \approx 0.1$ .) Таким образом, в отличие от германия в случае кремния между теорией и экспериментом для  $\Delta W$  имеет место существенное различие.

Подведем итоги. В работе на основании теории представлений предложен метод определения симметризованных линейно-независимых моментов, фигурирующих в задаче решеточной теплопроводности. Определены моменты для случаев кристаллов с кубической, гексагональной и тетрагональной структурами.

Затем выполнены оценки влияния изотопического беспорядка на теплосоппротивление природных германия и кремния. Использовались микроскопические динамические модели межатомного взаимодействия, которые позволяют описать и гармонические, и ангармонические вклады. Кинетическое уравнение решалось в многомоментных приближениях. Согласно теории, при  $T = 300 \text{ К}$  для природного германия вклад от изотопического рассеяния  $\Delta W$  в полное теплосоппротивление составляет около 15–20%, что хорошо согласуется с экспериментом. Для природного кремния соответствующий теоретический вклад не превышает 35%. По данным штутгартской группы он заметно больше:  $\Delta W/W = 60\%$ . Теоретически результат не согласуется и с данными группы из Нижнего Новгорода. Очевидно, что экспериментальные значения для  $^{28}\text{Si}$  нуждаются в уточнении и согласовании.

Отметим, что в случае германия учет тонкой структуры неравновесной функции распределения фононов в несколько раз меняет часть теплосоп-



тивления  $\Delta W$ . В отличие от случая изотропного пространства, когда  $\Phi_a^{(S)} \propto q_a$ , согласие между теорией и экспериментом не качественное, а количественное. Расчеты в многомоментном приближении улучшают согласие с экспериментом.

Автор выражает благодарность Л. А. Максиму за полезные замечания. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 01-02-16508).

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, Lanhua Wei, P. K. Kuo, R. L. Tomas, and R. W. Pryor, *Phys. Rev. B* **42**, 1104 (1990).
2. I. W. Bray and T. R. Anthony, *Z. Phys. B* **84**, 3764 (1991).
3. Lanhua Wei, P. K. Kuo, R. L. Tomas, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3764 (1993).
4. Lanhua Wei, P. K. Kuo, R. L. Tomas, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, *J. Appl. Phys.* **79**, 3764 (1996).
5. В. И. Ожогин, А. В. Инюшкин, А. Н. Толденков, Г. Э. Попов, Ю. Хольлер, К. Ито, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 463 (1996).
6. M. A. Asen-Palmer, N. Bartcovsky, E. Gmelin, M. Cardona, A. P. Zhernov, A. V. Inushkin, A. N. Toldenkov, V. I. Ozhogin, K. M. Itoh, and E. E. Haller, *Phys. Rev. B* **56**, 9431 (1997).
7. W. S. Karpinski, H. J. Maris, E. Bauser, I. Silver, M. A. Asen-Palmer, T. Ruf, M. Cardona, and E. Gmelin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2109 (1997).
8. T. Ruf, R. W. Henn, M. A. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H. J. Pohl, G. G. Devyatych, and P. G. Sennikov, *Sol. St. Comm.* **115**, 243 (2000).
9. W. S. Karpinski, H. J. Maris, and S. Tamura, *Phys. Rev. B* **59**, 10105 (1998).
10. А. В. Инюшкин, Частное сообщение на основе доклада А. В. Гусева на конференции по сверхчистым материалам, Нижний Новгород (май 2001).
11. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Мир, Москва (1963).
12. Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский, *Теплопроводность полупроводников*, Наука, Москва (1972).
13. J. Callaway, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1956).
14. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Oxford (1976).
15. C. Herring, *Phys. Rev.* **95**, 954 (1954).
16. G. P. Srivastata and G. S. Verma, *Canad. J. Phys.* **51**, 223 (1973).
17. А. П. Жернов, *ФТТ* **40**, 1185 (1999).
18. R. A. Hamilton and H. J. E. Parrott, *Phys. Rev.* **178**, 1284 (1969).
19. M. Omini and A. Sparavigna, *Nuovo Cim.* **19**, 1537 (1996).
20. W. Weber, *Phys. Rev. B* **15**, 4789 (1977).
21. Resul Eriget and Irving Herman, *Phys. Rev. B* **53**, 7775 (1996).
22. P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc. A (London)* **268**, 1113 (1955).
23. М. И. Петрашень, Е. Д. Трифонов, *Применение теории групп в квантовой механике*, Наука, Москва (1970).
24. Ю. И. Сироткин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллографии*, Наука, Москва (1979).
25. D. D. Betts, A. B. Bhatia, and G. K. Horton, *Phys. Rev.* **104**, 43 (1956).
26. А. П. Жернов, *ЖЭТФ* **114**, 654 (1998).
27. А. П. Жернов, *ФНТ* **26**, 1226 (2000).
28. A. Gobel, D. T. Wang, M. Cardona, L. Pintschovius, W. Reichardt, J. Kulda, N. M. Pyka, K. Itoh, and E. E. Haller, *Phys. Rev.* **58**, 10510 (1998).