

Постоянная решетки и линейный коэффициент теплового расширения кристалла кремния. Влияние композиции изотопов

А. П. Жернов

*Российский Научный центр «Курчатовский институт», Институт сверхпроводимости и физики
твёрдого тела, Россия, 123182, г. Москва, пл. Курчатова, 1
E-mail: zhernov@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 23 марта 2000 г., после переработки 12 июля 2000 г.

Анализируются особенности температурного поведения постоянной решетки и коэффициента теплового расширения кристаллов кремния в рамках модели зарядов на связях. С разумной количественной точностью описаны коэффициент теплового расширения и фактор Грюнайзена для естественного состава изотопов. Подробно обсуждается влияние композиции изотопов на значения постоянной решетки.

Аналізуються особливості температурної поведінки сталої ґратки та коефіцієнта теплового розширення кристалів кремнію в рамках моделі зарядів на зв'язках. З розумною кількісною точністю описано коефіцієнт теплового розширення та фактор Грюнайзена для природного складу ізотопів. Докладно обмірковується вплив композиції ізотопів на значення сталої ґратки.

PACS: 65.70.+y

1. Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению свойств химически чистых и структурно совершенных полупроводниковых монокристаллов с различными изотопическими композициями. Выполнено большое число работ, в которых изучались такие полупроводники, как алмаз, германий и кремний. Отметим, что синтезированы изотопически высокообогащенные образцы ^{12}C , ^{70}Ge , ^{76}Ge и ^{28}Si (см., например, [1–5]).

При изменении композиции изотопов компонентов соединений возникают линейные по разности масс изотопов эффекты, а также эффекты, пропорциональные параметру средней квадратичной флуктуации атомных масс (иными словами, эффекты первого и второго порядков). Эффекты первого порядка могут заметно влиять на статические и термодинамические свойства, в то время как эффекты обоих порядков существенным образом проявляются в особенностях поведения кинетических параметров и оптических спектров (см., например, [6–8]).

Проблема влияния изотопического состава на постоянную решетки a и линейный коэффициент

теплового расширения α исследована в ряде работ. Экспериментально зависимость параметра решетки a от состава для кристаллов алмаза рассмотрена в [1]. Для германия в работе [9] изучалось температурное поведение постоянной решетки a , а в [10] — коэффициента теплового расширения. В случае кремния соответствующие измерения не проводились. На основе метода функционала плотности в [11] проанализированы зависимость от состава и температуры параметра a для C, Ge и Si, а в [12] выполнены расчеты коэффициента $\alpha(T)$ для естественного состава. Согласно с экспериментом только качественное. Ранее нами было исследовано поведение линейного коэффициента теплового расширения решетки Ge с использованием модели зарядов на связях [13].

Отметим, что исследования влияния изотопического состава на теплопроводность германия и кремния были также выполнены в работах [3–5, 14, 15].

В настоящей работе обсуждаются особенности изменения величин a и α в широком интервале температур для кристаллов кремния (который является базовым материалом для современной

электроники). Рассмотрен вопрос о роли композиции изотопов.

Обратим внимание на то, что температурная зависимость параметров решетки в кремнии является нестандартной. Во-первых, значения величин парциальных факторов Грюнайзена $\gamma(l)$, характеризующих зависимость частот фононных мод $\omega(l)$ (индекс l маркирует фононные моды) от объема, при малых и больших частотах ощутимо различаются, причем при высоких температурах низкочастотные значения заметно отличаются от средних. При этом из-за особенностей динамического межатомного взаимодействия фактор $\gamma(l)$ для поперечных акустических мод имеет отрицательный знак (см., например, монографию [16] и обзор [17]). Во-вторых, существенно различаются характерные частоты для поперечных акустических и продольных оптических мод. На температурной шкале единиц им соответствуют значения близкие к 200 и 700 К. Отметим, что температура Дебая составляет $T_D = 625$ К. Максимальная частота спектра соответствует 743 К (см., например, экспериментальные работы [18,19]).

Анализ поведения параметров $a(T)$ и $\alpha(T)$ для Si выполнен нами в квазигармоническом приближении Грюнайзена – Ми, в рамках которого принимается во внимание зависимость параметра решетки a от температуры T . Напомним, что в гармонической кристаллической решетке частоты фононных мод $\omega(l)$ определяются для фиксированной атомной конфигурации и не зависят от температуры. Реально из-за ангармонизма энергия межатомного взаимодействия и связанные с ней динамические силовые параметры и частоты $\omega(l)$ зависят от объема и T . В квазигармоническом подходе в разложении потенциальной энергии по динамическим атомным смещениям отбрасываются члены выше второго порядка, однако часть ангармонических эффектов оказывается учтенной вследствие предположения о зависимости a от T и $\omega(l)$ от $a(T)$.

Поскольку для кремния средние массы систем с разными композициями изотопов слабо отклоняются от массы, соответствующей естественному составу, при определении поведения $a(T)$ и $\alpha(T)$ нами рассматривались только линейные по разности масс изотопов эффекты. В теории фигурировали средние значения атомных масс M_c , величины которых варьировались. Иными словами, рассмотрение проводилось в приближении виртуального кристалла.

Напомним, что случаю естественного изотопического состава отвечает эффективная средняя масса 28,0855. Массы 28, 29 и 30 соответствуют

предельно обогащенным образцам. При этом по отношению к кристаллу с естественным составом образцы ^{28}Si и ^{29}Si , ^{30}Si можно рассматривать как состоящие из «легких» и «тяжелых» изотопов.

Конкретные расчеты проводились с использованием микроскопической модели зарядов на связях. Эта модель, развитая в работах [20], основывается на том, что электронный заряд, который сосредоточен в центре химической связи, можно считать динамической величиной, влияющей на межатомную связь. Существенно, что возникающие при движении атомов в поперечном направлении эффективные динамические связи между ближайшими зарядами на связях сильнее, чем динамическая связь между атомом и соседним зарядом на связях. Применение этой модели к кремнию (германию) обусловлено тем, что в ее рамках можно описать большой плоский участок дисперсионной кривой для акустических поперечных фононов (а также остальной спектр).

В [21] модель зарядов на связях обобщена на случай деформации кристалла под действием внешних напряжений. Определено, как в деформированной квазигармонической решетке (со смещенными атомами) изменяются силовые параметры, фигурирующие в динамической матрице. Рассмотрен случай гидростатического давления. С использованием экспериментальных данных о значениях парциальных факторов Грюнайзена в точках высокой симметрии Γ , X , L для акустических и оптических поперечных и продольных мод (они находятся из оптических экспериментов) были уточнены параметры модели. При этом вычислены величины $\gamma(l)$ для симметричных направлений.

В данной работе при определении частот $\omega(l)$ и парциальных факторов $\gamma(l)$ использовали результаты, полученные в [21]. Насколько нам известно, в едином подходе вопрос об особенностях поведения параметра решетки $a(T)$ и коэффициента теплового расширения α для кристаллов Si с разным изотопическим составом ранее не изучался.

В разд. 2 для кристаллов, в элементарной ячейке которых находятся атомы одного элемента, приводятся основные соотношения для $a(T)$ и $\alpha(T)$. В следующем разделе обсуждаются универсальные зависимости параметров $a(T)$ и $\alpha(T)$ от M_c . В разд. 4 в рамках модели зарядов на связях анализируется случай кремния. В первую очередь рассмотрены коэффициент теплового расширения и фактор Грюнайзена, поскольку для этих величин известны экспериментальные данные для естественного состава изотопов [22,23]. Затем обсуждается поведение параметра решетки для

монокристаллов естественного состава и высокообогащенных композиций.

2. Объем элементарной ячейки, тепловое расширение и фактор Грюнайна в линейном приближении по разности масс изотопов. Основные соотношения

Рассмотрим уравнение состояния, которое связывает параметры состояния, температуру T , объем V и давление P . По определению, $P = -(\partial F/\partial V)_T$, где F — свободная энергия.

Свободная энергия кристалла представляет собой сумму энергий статической решетки E_s , в которой атомы занимают равновесные положения, и колебательной энергии атомов F_v :

$$F(V, T) = E_s(V, T) + F_v(V, T). \quad (1)$$

Колебательная энергия F_v в квазигармоническом приближении определяется как (см., например, [6,7])

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

В (2) индекс l маркирует колебательные моды, при этом $l = \mathbf{f}, j$, где \mathbf{f} — квазиимпульс и j — поляризация фононной моды; k_B и \hbar — постоянные Больцмана и Планка. Фигурирующие в (2) частоты $\omega(l)$ зависят от объема, температуры T и масс атомов. Для кристаллов, в элементарной ячейке которых находятся атомы одного и того же элемента, при любом изотопическом составе для конкретной моды l в линейном приближении по разности масс изотопов выполняется соотношение

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c} = -1 \quad (3)$$

(см. Приложение), где $M_c = \sum_i c_i M_i$ — значение средней массы атома, c_i и M_i — концентрация и масса изотопов сорта i .

Когда кристалл деформируется, атомы занимают новые равновесные положения. При этом изменяются энергия E_s и частоты $\omega(l)$. В работе предполагается, что при деформации изотропным образом изменяется объем. Для кристалла с кубической симметрией с учетом (1), (2) уравнение состояния можно записать в форме

$$P + \frac{dE_s}{dV} = \frac{1}{V} \sum_l \gamma(l)\epsilon(l), \quad (4)$$

где $\gamma(l)$ — парциальный фактор Грюнайна для l -й колебательной моды. Посредством его учитывается тот факт, что зависимость частот различных мод от объема неодинакова. Через $\epsilon(l)$ обозначен вклад одной моды в тепловую энергию. Таким образом,

$$\gamma(l) = -\frac{\partial\omega(l)/\partial\Omega}{\omega(l)/\Omega}, \quad \epsilon(l) = \hbar\omega(l) \left(n(l) + \frac{1}{2} \right). \quad (5)$$

Здесь $n(l)$ — фактор Бозе — Эйнштейна. Заметим, что величина $\sum_l \gamma(l)\epsilon(l)$ представляет собой давление невзаимодействующих фононов p_{ph} .

Если предположить, что парциальные факторы Грюнайна имеют близкие значения для всех мод, то вместо (4) получаем уравнение состояния Грюнайна — Ми [24]:

$$P + \frac{dE_s}{dV} = \gamma \frac{E_v}{V}, \quad E_v = \sum_l \epsilon_l. \quad (6)$$

В случае нормального давления можно положить $P = 0$.

Будем считать, что нам известны параметры кристалла при температуре $T_0 = 0$. По определению, $V(T) = N\Omega(T)$, где Ω — объем элементарной ячейки решетки. Пусть Ω_0 — объем ячейки при температуре $T_0 = 0$. Разложим фигурирующие в левой и правой частях уравнения (6) члены в ряд по $\Omega - \Omega_0$. В первом приближении слева удержим линейный член, а справа пренебрежем зависимостью $\gamma(l)$ и $\omega(l)$ от объема. В результате в первом приближении получаем, что изменение объема ячейки $\Omega - \Omega_0$ как функции температуры задается выражением вида

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} = \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0} = \frac{1}{3B_0\Omega_0} \sum_l \gamma(l)\epsilon(l), \quad \Omega_0 = \Omega(T_0), \quad (7)$$

где $B_0 = \Omega_0 (\partial^2 E_s / \partial \Omega^2)_{\Omega_0}$ — модуль всестороннего сжатия при $T = T_0$.

Величина $\Delta\Omega$ может быть выражена через разность $\Delta a = a - a_0$, где a и a_0 — значения параметров элементарной ячейки при $T \neq T_0$ (с учетом вклада атомных колебаний) и $T = T_0$ (без учета нулевых атомных колебаний). Согласно (7),

$$\tilde{a}_s = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\Delta\Omega}{3\Omega_0} = \frac{1}{3B_0\Omega_0} \sum_l \gamma(l)\epsilon(l). \quad (8)$$

Когда в решетке изменяется изотопический состав, то средняя масса меняется, вообще говоря, непрерывным образом. Поэтому определим также дифференциальный параметр вида

$$f_a = \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln M} \right)_{M=M_n} = - \frac{1}{6\Omega_0 B_0} \sum_l \gamma(l) \left[\varepsilon(l) - T \frac{\partial \varepsilon(l)}{\partial T} \right], \quad (9)$$

где M_n — масса в случае естественного изотопического состава. Кроме того, пусть

$$\varepsilon(l) - T \frac{\partial \varepsilon(l)}{\partial T} = \frac{1}{2} \hbar \omega(l) Z(x'(l)), \quad (10)$$

$$Z(x') = \left[\operatorname{ch} x' - \frac{x'}{\operatorname{sh}^2 x'} \right], \quad x'(l) = \frac{\hbar \omega(l)}{2k_B T}.$$

Перейдем к коэффициенту теплового расширения кристаллической кубической решетки $\alpha(T)$. С использованием (8) получаем (см., например, [6,13])

$$\alpha(T) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{B_0} \frac{\partial p_{\text{ph}}}{\partial T} = \frac{1}{3\Omega_0 B_0} \sum_l \gamma(l) C_l(T), \quad (11)$$

где $C_l(T)$ — вклад в теплоемкость колебательной l -моды:

$$C_l(T) = \frac{\partial \varepsilon(l)}{\partial T} = k_B x^2(l) n(l) [n(l) + 1], \quad x(l) = \frac{\hbar \omega(l)}{k_B T}. \quad (12)$$

Выражения (7)–(11) приведены в первом приближении теории. Отметим, что в следующем приближении необходимо учесть изменение объема и модуля сжатия из-за теплового расширения, а также ангармонические вклады в фононное давление и соответствующую перенормировку модуля сжатия. Принято считать, что существенной может оказаться перенормировка модуля сжатия за счет зависимости Ω от T . Вопрос об ангармонизме фононных мод требует специального анализа.

Одновременно с $\alpha(T)$ рассмотрим интегральный фактор Грюнрайзена $\gamma(T)$. По определению он равен [16]

$$\gamma(T) = \frac{\Omega \alpha B_s}{C_p} = \frac{\Omega \alpha B_T}{C_v} = \frac{\Omega}{C_v} \left(\frac{\partial p_{\text{ph}}}{\partial T} \right)_{\Omega}. \quad (13)$$

В первом приближении получаем

$$\gamma(T) = \sum_l \gamma(l) C_l(T) / \sum_l C_l(T). \quad (14)$$

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

Рассмотрим два кристалла со средними массами M_c и $M_{c1} = M_c + \Delta M$. Относительное изменение величины коэффициента теплового расширения $\Delta \alpha_c(T) = \alpha(M_{c1}) - \alpha(M_c)$ в случае $|\Delta M| \ll M_c$ согласно (11) и (14) представляется в форме

$$\Delta \alpha_c \approx \alpha^{(1)}(M_c) + \alpha^{(2)}(M_c), \quad (15)$$

где

$$\alpha^{(1)}(M_c) = \alpha(M_c) \left(\frac{\Delta \gamma_c}{\gamma(M_c)} + \frac{\Delta C_c}{C_L(M_c)} \right), \quad (16)$$

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

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

и

$$\alpha^{(2)}(M_c) = \alpha(M_c) \left(\frac{R(M_c)}{R(M_{c1})} - 1 \right), \quad R = \Omega_0 B_0. \quad (17)$$

При этом

$$\alpha^{(2)}(M_c) \sim - \alpha(M_c) \rho \frac{\Delta M}{M_c}, \quad \rho = \left(\frac{\sum_l \gamma(l) \omega(l)}{2B_0 \Omega_0} \right)_{M=M_c}. \quad (18)$$

Прокомментируем соотношения (15)–(18). Во-первых, характер зависимости $\Delta \alpha_c^{(1)}$ от T определяется различием фононных спектров кристаллов с массами M_c и M_{c1} . Если парциальные факторы Грюнрайзена $\gamma(l)$ в целом несущественно отличаются от некоторых средних значений, то первым слагаемым в (16) в круглых скобках можно пренебречь. В общем случае существенны оба слагаемых $\Delta \gamma_c$ и ΔC_c . Во-вторых, для кремния фактор $\rho \approx 2 \cdot 10^{-3}$ и параметр $\Delta M/M_c$ может составлять несколько сотых. Таким образом, изменения в относительных единицах объема элементарной ячейки при $T = 0$ за счет варьирования изотопического состава $\sim 10^{-5}$. Как показывают конкретные оценки, в случае кремния слагаемым $\alpha^{(2)}$ можно пренебречь по сравнению с $\alpha^{(1)}$.

Отметим, что в случае высоких температур $T < T_D/2$ (T_D — температура Дебая)

$$\varepsilon(l) \approx k_B T \left[1 + \frac{1}{12} x^2(l) - \frac{1}{7200} x^4(l) \right], \quad (19)$$

$$Z(x'(l)) \approx \frac{1}{3} x(l) \left[1 - \frac{1}{30} x^2(l) + \frac{1}{840} x^4(l) \right], \quad (20)$$

$$C_l(T) \approx k_B \left[1 - \frac{1}{12} x^2(l) + \frac{1}{240} x^4(l) \right]. \quad (21)$$

Подставим (19)–(21) в выражения для \tilde{a}_s (8), f_a (9) и α (11). В результате оказывается, что при $T > T_D/2$ параметры решетки a и f_a , а также параметры α и γ должны весьма слабо зависеть от изотопического состава.

Обратим внимание на то, что в классическом предельном случае при $T > T_D$ статистическая сумма может быть заменена статистическим интегралом

$$Z = \int \exp \left(- \frac{H(\Omega, p_1, \dots, u_N)}{k_B T} \right) dp_1 \dots du_N, \quad (22)$$

где H — функция Гамильтона системы, зависящая от атомных импульсов и смещений. Фактор Z можно представить в виде произведения двух интегралов I_1 и I_2 . Первый из них связан только с распределением по компонентам импульсов атомов (в выражении для него фигурируют кинетические энергии изотопов и их массы) и легко вычисляется: $I_1 = (2\pi M_c k_B T)^{N/2}$. Существенно, что I_1 не зависит от объема. Второй интеграл I_2 определяется видом потенциальной энергии динамического межатомного взаимодействия, т. е. силовыми параметрами. Так как силовые параметры зависят от величин атомных координат (и межатомных расстояний), то интеграл I_2 изменяется при варьировании объема. Однако I_2 не зависит от M_c . По определению

$$F_v = -T \ln Z = -T(\ln I_1 + \ln I_2). \quad (23)$$

Следовательно, производная $(\partial F_v / \partial \Omega)_{\Omega_0}$ также не зависит от M_c . Таким образом, в случае классической статистики значения постоянной решетки и коэффициента теплового расширения нечувствительны к изотопическому составу. Поэтому можно утверждать, что изменения величин $a(T)$ и $\alpha(T)$ при варьировании композиции изотопов — это макроскопический квантовый эффект.

3. Универсальные соотношения для изотопических зависимостей параметров решетки

Установим, каким образом зависят от композиции изотопов характеристики решетки виртуального кристалла, в элементарной ячейке которого находятся атомы одного и того же элемента.

Будем обозначать параметры для некоторого изотопического состава индексом c_0 . Для произвольного изотопического состава будем использовать индекс c . Рассмотрим выражение для изменения объема как функции T (7). Дифференцируя $\gamma(T)$ по M_c и используя (3), убеждаемся, что $\gamma(l)$ не зависит от M_c . От средней массы кристалла при $T < T_D$ через $\omega(l)$ зависит величина

$$E_c(l, T) = \omega_c(l) \left[n \left(\frac{\hbar \omega_c(l)}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \right]. \quad (24)$$

Согласно (3), $\omega_c(l) \sim M_c^{-1/2}$. Отсюда

$$E_c(l, T) = \sqrt{M_{c_0}/M_c} E_{c_0}(l, T'), \quad T' = T \sqrt{M_c/M_{c_0}}. \quad (25)$$

В силу (25) для изменения объема (7) получаем универсальное соотношение вида

$$\Delta \Omega_c(T) = \sqrt{M_{c_0}/M_c} \Delta \Omega_{c_0}(T'). \quad (26)$$

Аналогично

$$\alpha_c(T) = \alpha_{c_0}(T'). \quad (27)$$

Отметим, что для параметра решетки \tilde{a}_s (8) выполняется соотношение, аналогичное (26).

Соотношения универсального типа удобно использовать при анализе экспериментальных зависимостей характеристик от композиции изотопов. А именно, если известны данные для естественного состава, то можно достаточно просто определить теоретически значения параметров для обогащенных составов и сравнить полученные величины с соответствующими экспериментальными результатами.

4. Коэффициент теплового расширения, фактор Грюнрайза и параметр решетки для монокристаллов кремния. Результаты численных расчетов для естественного и предельно обогащенных составов

На основе результатов, полученных в предыдущем разделе, исследовано поведение характеристик решетки $\tilde{a}_s(T)$ (8) и f_a (9), а также коэф-

коэффициентов $\alpha(T)$ (11) и $\gamma(T)$ (14) для монокристаллов кремния. Рассмотрены случаи естественного состава, содержащего три сорта изотопов со средней массой $M_n = 28,0855$, и предельно изотопически обогащенных составов с массами 28, 29 и 30.

Выполнены конкретные расчеты в рамках микроскопической теории — модель зарядов на связях [21]. Заметим, что величины частот $\omega(l)$, вычисленных в рамках модели [21] и теории Борна — Кармана [25,26], практически совпадают во всей зоне Бриллюэна. Используются следующие значения для фигурирующих в теории параметров: постоянная решетки $a_0 = 5,4310 \text{ \AA}$; модуль сжатия $B_0 = 0,998 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$.

Результаты расчетов представлены на рис. 1–5.

Рассмотрим теоретические графики и экспериментальные данные для температурной зависимости интегрального параметра Грюнайзена $\gamma(T)$ (14) и линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ (11) для монокристалла кремния с естественным составом. Они представлены соответственно на рис. 1 и 2. Сравнение расчетных данных для $\gamma(T)$ и $\alpha(T)$ с экспериментальными

[22,23] показывает, что микроскопическая теория находится в разумном количественном согласии с экспериментом в широкой области температур.

Отметим, что динамические свойства кремния и германия весьма схожи. Анализ зависимости $\gamma(T)$ для Ge выполнен в [13]. Обратим внимание на то, что зависимость коэффициента теплового расширения α от T во многих случаях диктуется температурным поведением решеточной теплоемкости C_L . Объясняется это тем, что парциальные факторы Грюнайзена $\gamma(l)$, характеризующие зависимость $\omega(l)$ от объема, как правило, слабо отличаются от некоторых средних значений. Для кристаллов же кремния (и германия) значения величин $\gamma(l)$ при малых и больших частотах существенным образом различаются. В результате для Si поведение $\alpha(T)$ определяется в значительной степени интегральным фактором Грюнайзена $\gamma(T)$, а не теплоемкостью C_L .

В отличие от Si для Ge [13] согласие с экспериментальными данными по γ и α только качественное. Возможно, для германия экспериментальные значения парциальных величин $\gamma(l)$, которые использовались в [21], нуждаются в уточнении.

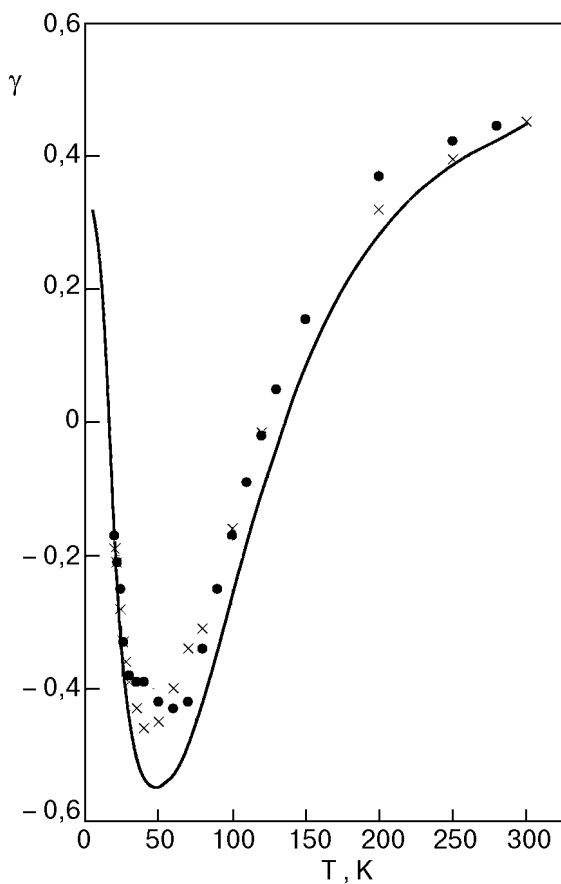


Рис. 1. Температурная зависимость интегрального фактора Грюнайзена γ для кремния в случае естественного изотопического состава: ● — экспериментальные результаты, полученные в [22]; × — данные [23].

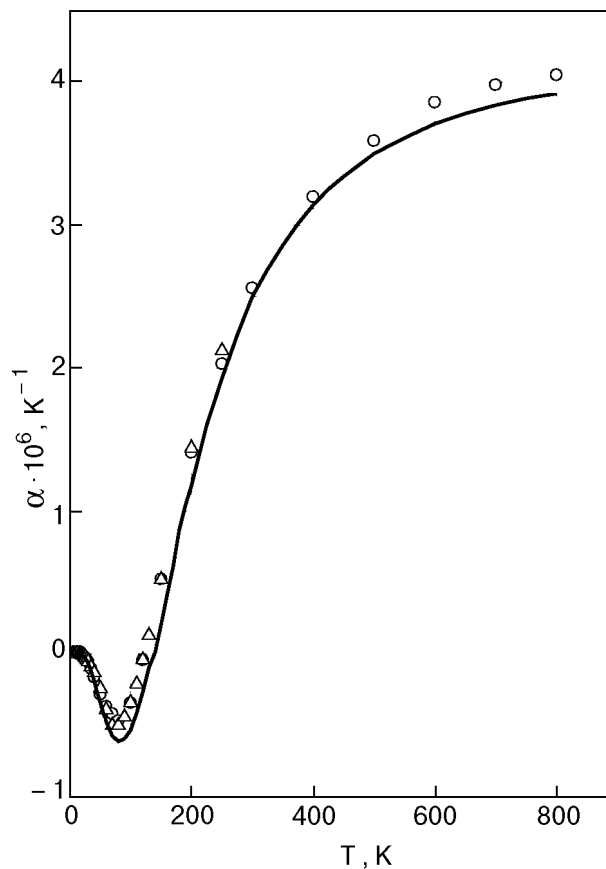


Рис. 2. Температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения α для $M_n = 28,0855$: ▲ — результаты, заимствованные из [22]; ○ — данные [23].

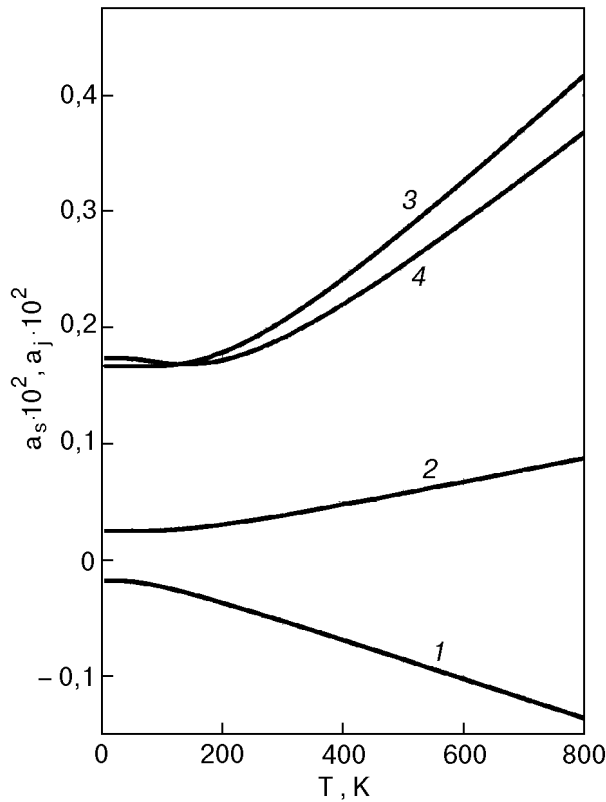


Рис. 3. Зависимости $\tilde{a}_s(T)$ и $\tilde{a}_j(T)$ для естественного состава, описывающие парциальные вклады, соответствующие поперечным (1) и продольным (2) акустическим модам и оптическим модам (3). Кривая 4 – суммарный фактор \tilde{a}_s .

На рис. 3 сведены результаты расчетов параметра $\tilde{a}_s(T)$ (8) в случае естественного состава. Там же фигурируют величины

$$\tilde{a}_j(T) = \frac{4}{3B_0 a_0^3} \sum_f \gamma(f, j) \epsilon(f, j). \quad (28)$$

Парциальные факторы $\tilde{a}_j(T)$ (28) определены для поперечных (*t*) и продольных (*l*) акустических и оптических (*o*) ветвей. Для акустических продольных и оптических ветвей величины \tilde{a}_j имеют положительный знак. Для акустических *t*-ветвей \tilde{a}_t отрицательно (отрицательный знак \tilde{a}_t объясняется тем, что при уменьшении расстояния между атомами силы притяжения, определяющие соответствующие поперечные моды, растут быстрее, чем силы отталкивания). По абсолютной величине \tilde{a}_o больше, чем \tilde{a}_t . Вклад парциального фактора \tilde{a}_o для оптических ветвей является определяющим. Подчеркнем, что из-за знакопеременности парциальных факторов Грюнаизена и особенностей структуры фононного спектра в интервале температур $T = 4,2\text{--}300$ К постоянная решетки слабо зависит от температуры. При $T = 140$ К

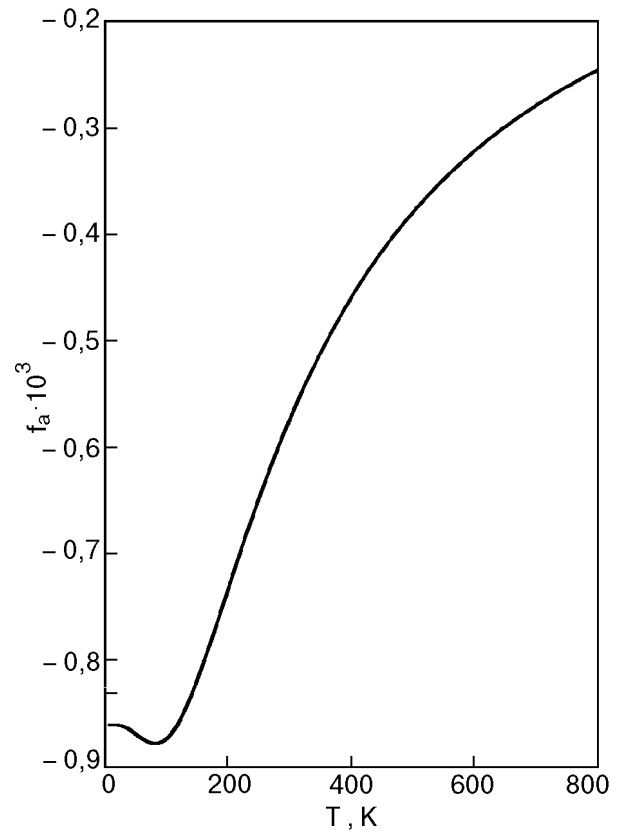


Рис. 4. Зависимость f_a от температуры.

\tilde{a}_s проходит через минимум. При $T > T_D/2$ фактор $\tilde{a}_s(T)$ изменяется по линейному температурному закону.

Приведем величины \tilde{a}_s для четырех температур: при $T = 4,2; 140; 300; 800$ К соответственно $\tilde{a}_s \cdot 10^2 = 0,1721; 0,1695; 0,1894; 0,3649$. Следовательно, \tilde{a}_s при 800 К по сравнению с 4,2 К увеличился приблизительно на 0,002.

Результаты расчетов для дифференциального фактора $f_a = (\partial \ln a(T) / \partial \ln M)_{M_n}$ (9) приведены на рис. 4. Во всем температурном интервале его величина в основном определяется вкладом оптических мод. Соответствующие вклады продольных и поперечных акустических мод на порядок меньше и в значительной степени взаимно компенсируются. Наличие вклада поперечных мод приводит к немонотонному изменению f_a от T .

При этом при $T \approx 80$ К фактор f_a проходит через минимум и затем, как отмечалось, в классическом температурном пределе $f_a \rightarrow 0$. Согласно расчетам, величина f_a с ростом температуры в интервале 0–800 К по абсолютной величине убывает приблизительно в четыре раза. Конечные значения при высоких T обусловлены существованием в фо-

нонном спектре кремния мод с высокими частотами. При $T > T_D/2$ фактор f_a изменяется как T^{-1} .

Приведем величины f_a для четырех температур: при $T = 4,2; 80; 300; 800$ К соответственно $f_a \cdot 10^3 = -0,8703; -0,8877; -0,5834; -0,2554$.

Изменения величины постоянной решетки при изменении изотопического состава описываются соотношением

$$a_c(T) - a_n(T) = \frac{M_c - M_n}{M_n} f_a(T) a_n(T). \quad (29)$$

Отсюда находим, что при $T = 300$ К при переходе от естественного состава к предельно обогащенному ^{28}Si изменения постоянной решетки составляют $\approx 2 \cdot 10^{-6} a_0$, причем постоянная решетки увеличивается. В то же время при переходе от ^{28}Si к ^{30}Si постоянная решетки уменьшается на $3,8 \cdot 10^{-5} a_0$. Если температуры сравнительно низкие $T \approx 0-100$ К, то соответствующие изменения параметра решетки в полтора раза больше.

Отметим, что, согласно [11], для кремния при $T = 298$ К фактор $f_a = -0,533 \cdot 10^{-3}$. Это значение близко к полученному нами. Для алмаза экспериментальное значение $f_a = -1,826 \cdot 10^{-3}$ [1], т. е. имеет тот же порядок величины, что и для Si. Однако в случае алмаза в фононном спектре нет аномальных поперечных акустических мод и, кроме того, $T_D = 1860$ К. Вследствие этого для C фактор f_a и оказывается заметно больше, чем для Si при той же температуре 298 К.

На рис. 5 приведены графики, характеризующие в широком интервале температур масштаб изотопических эффектов для $\alpha(T)$ в абсолютных единицах. При этом в первую очередь с использованием соотношения (11) были вычислены значения $\alpha(T)$ для кристаллов с естественным изотопическим составом. Затем с использованием универсального соотношения (27) вычислялись соответствующие значения для предельно обогащенных кристаллов. Представлены зависимости величин $\Delta\alpha_c = \alpha(M_c) - \alpha(M_n)$ от T , где $M_n = 28,0855$ и $M_c = 28, 29$ и 30 . Напомним, что по отношению к кристаллу с естественным составом образцы ^{28}Si и $^{29,30}\text{Si}$ можно рассматривать как состоящие из «легких» и «тяжелых» изотопов.

Значения, соответствующие легким и тяжелым по массе изотопам, имеют разные знаки. Зависимости немонотонные и имеют два экстремума при $T_{m1} \approx 58$ К и $T_{m2} \approx 190$ К. В рассмотренной области высоких температур изотопический эффект остается конечным из-за того, что оптические моды все еще не полностью «разморожены».

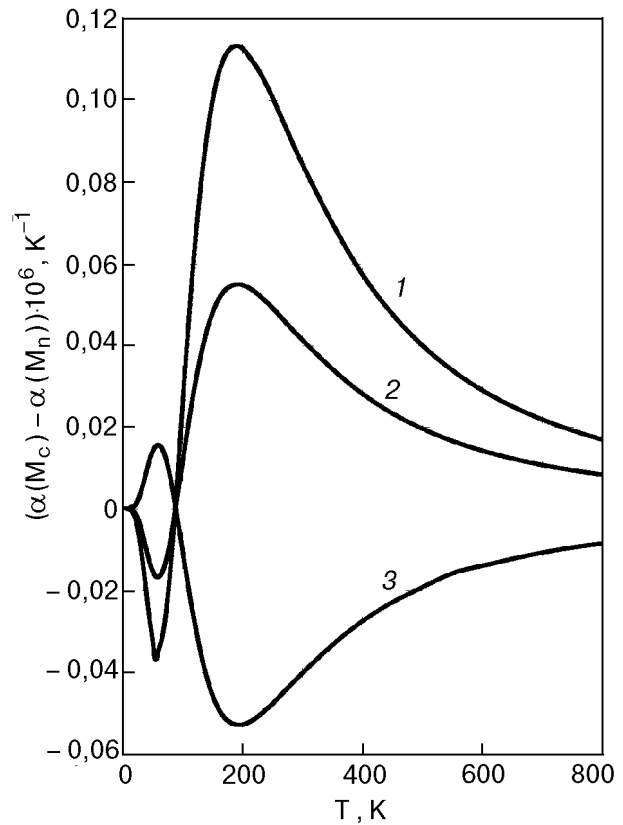


Рис. 5. Температурная зависимость $\alpha(M_c) - \alpha(M_n)$ для случаев тяжелых и легких изотопов: $M_c = 30$ (1), 29 (2), 28 (3). Для легких изотопов значения $\Delta\alpha_c$ увеличены в 10 раз по сравнению с тяжелыми изотопами.

Поведение зависимостей описывается формулой (16). Отметим, что во всем интервале температур значения $\Delta C_c/C_L(M_c)$ одного знака: отрицательны для легкого изотопа и положительны для тяжелого. Второе слагаемое $\Delta\gamma_c/\gamma(M_c)$ при температурах $T_1 \approx 65$ К и $T_2 \approx 120$ К меняет знак. При этом при $T \leq T_1$ и $T > T_2$ оба слагаемых имеют одинаковый знак и близки по порядку величины. В интервале $T_1 < T < T_2$, напротив, слагаемые в (16) разных знаков.

Принимая во внимание сказанное, рассмотрим экстремумы на кривых $\Delta\alpha_c(T)$. При температуре $T_{m2} \approx 190$ К главный вклад в $\Delta\alpha_c$ дают оптические моды. Возникающие при изменении значения средней массы перенормировки интегрального параметра Грюнайзена (при этом вклады оптических продольных и поперечных мод одного знака) и решеточной теплоемкости взаимно усиливают друг друга.

При температуре $T_{m1} \approx 58$ К основной вклад в $\Delta\alpha$ связан с акустическими модами. Существенно, что вклады в γ продольных и поперечных акустических мод частично взаимно компенсируются. В районе T_{m1} слагаемые $\Delta C_c/C_L(M_c)$ и $\Delta\gamma_c/\gamma(M_c)$

снова одного знака. Однако по сравнению с предыдущим случаем роль члена $\Delta\gamma_c/\gamma(M_c)$ оказывается менее значимой (из-за частичной компенсации вкладов продольных и поперечных акустических ветвей).

Заметим, что величины экстремумов сильно различаются, так как $\Delta\alpha_c$ пропорционально α_c . С ростом температуры α_c увеличивается, причем отношение $\alpha_c(T_{m2})/\alpha_c(T_{m1})$ близко к трем.

Для полупроводниковых кристаллов с двумя химически разными атомами в элементарной ячейке и аномальным поведением параметра Грюнайзена (т. е. сходным с кремнием) в принципе можно экспериментально обнаружить парциальные вклады в $\Delta\alpha_c$ акустических и оптических мод. Для этого необходимо, чтобы массы атомов компонентов существенно различались. Тогда при варьировании композиции изотопов атомов соединения по подрешеткам в рассматриваемой ситуации будет заметным образом изменяться или акустическая, или оптическая часть фононного спектра. Например, для кристалла CsCl со структурой типа цинковой обманки и аномальным поведением теплового расширения в акустической части спектра колеблются преимущественно атомы цезия. В результате при изменении композиции изотопов цезия в первую очередь будет изменяться низкотемпературная часть кривой $\Delta\alpha_c(T)$.

5. Заключение

В квазигармоническом приближении и на основе микроскопической модели зарядов на связях [20,21] в случае монокристаллов кремния проанализированы особенности температурного поведения постоянной кристаллической решетки a и линейного коэффициента теплового расширения α , а также интегрального параметра Грюнайзена γ . Показано, что в рамках модели [21] в широком интервале температур можно с разумной точностью описать экспериментальные результаты для $\alpha(T)$ и $\gamma(T)$. Определены конкретные величины $a(T)$. В линейном приближении по разности масс изотопов рассмотрено влияние композиции изотопов на постоянную решетки $a(T)$. При этом найдены значения параметра $(\partial \ln a(T)/\partial \ln M)_{M_n}$.

Изучены изменения фактора $\alpha(T)$ при варьировании изотопического состава. Выполнено сравнение соответствующих величин для кристаллов высокообогащенных и естественного состава.

Автор выражает благодарность С. М. Стишову за полезный совет, Д. А. Жернову и А. В. Инюш-

кину за помощь в работе. Благодарю также рецензента за ценные и конструктивные замечания.

6. Приложение

Рассмотрим два кристалла, которые имеют разный изотопический состав. Обозначим эти составы c и $c1$. Пусть

$$|M_c - M_{c1}|/M_c = |\Delta M|/M_c \ll 1. \quad (\text{П.1})$$

Будем считать известными собственные частоты $\omega_c(l)$ и ортонормированные векторы поляризации $e^c(k|l)$ (k — номер атома в элементарной ячейке) для виртуального моноатомного кристалла массой M_c . Определим изотопический сдвиг частот при переходе к составу $c1$.

Обратим внимание на то, что в линейном по разности масс изотопов приближении, вообще говоря, локальные свойства симметрии не изменяются и вырождение не снимается. Реально уже в линейном по ΔM приближении около изотопов возникают поля статических смещений [27,28], но в стандартных кристаллах (в отличие от квантовых) эти смещения пропорциональны дополнительному малому параметру $\langle u^2 \rangle / a^2$ ($\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат динамических атомных смещений) и ими можно пренебречь в рассматриваемом вопросе. Таким образом, в рамках теории возмущений фактически рассматривается невырожденный случай.

Известно, что вычисление собственного значения с точностью до определенного порядка малости относительно возмущения требует знания собственных функций с точностью до ближайшего более низкого порядка. При варьировании изотопического состава изменение собственного значения (квадрата частоты) в первом приближении равно соответствующему диагональному элементу энергии возмущения по невозмущенным состояниям:

$$\left(\frac{\Delta\omega^2(l)}{\Delta M} \right)_c = \sum_{k,\alpha} \sum_{k',\alpha'} e_{\alpha}^{c*}(k|l) \left[\frac{\Delta\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{f})}{\Delta M} \right]_c e_{\alpha}^c(k'|\mathbf{f}). \quad (\text{П.2})$$

Здесь $\Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{f})$ — динамическая матрица кристалла, α, α' — декартовы индексы. Матрица Φ определяется соотношением вида

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{f}) = \frac{1}{NM_c} \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{m}'\mathbf{k}') \times \\ \times \exp [i\mathbf{f}(\mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}'}^{(0)})], \quad (\text{П.3})$$

где $\varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{m}'\mathbf{k}')$ — матрица силовых параметров второго порядка, N — число элементарных ячеек,

\mathbf{R}_m^0 — вектор равновесного положения m -й элементарной ячейки.

Согласно (П.3),

$$\left[\frac{\Delta\Phi_{\alpha\alpha}(kk'|\mathbf{f})}{\Delta M} \right]_c = -\frac{1}{2M_c} \Phi_{\alpha\alpha}^c(kk'|\mathbf{f}). \quad (\text{П.4})$$

Подставим (П.4) в (П.2). Примем во внимание, что

$$\omega_c^2(l)e_{\alpha}^c(k|l) = \sum_{k',\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{f}) e_{\alpha'}^c(k'|l). \quad (\text{П.5})$$

Учтем также условие ортогональности собственных векторов. Заметим, что значение средней массы меняется непрерывным образом, так что Δ можно заменить на знак дифференциала. В результате получаем

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c} = -1 + O \left[\left(\frac{|\Delta M|}{M_c} \right)^2, \frac{\Delta M}{M_c} \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2} \right]. \quad (\text{П.6})$$

1. H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamor, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, *Phys. Rev.* **B44**, 7123 (1991).
2. H. D. Fushs, C. M. Grein, R. I. Devien, J. Kuhl, and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B44**, 8633 (1991).
3. В. И. Ожогин, А. В. Инюшкин, А. Н. Толденков, Г. Э. Попов, Ю. Холлер, К. Ито, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 463 (1996).
4. W. S. Carpinski, H. J. Maris, E. Bauser, I. Siller, T. Ruf, M. Asen-Palmer, M. Cardona, and E. Gmelin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2109 (1997).
5. T. Ruf, R. W. Henn, M. A. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H. J. Pohl, G. G. Devyatych, and P. G. Sennikov, *Solid State Commun.* (May, 2000).
6. H. Bettger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Akademie-Verlag, Berlin (1983).
7. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, ГИЛ, Москва (1963).
8. M. Cardona, *Physica* **B263–264**, 376 (1999).
9. A. Kazemirov and M. Cardona, *Science* **282**, 930 (1998).
10. В. И. Ожогин, Н. А. Бабушкина, А. П. Белова, А. П. Жернов, *ЖЭТФ* **115**, 230 (1999).

11. P. Pavone and S. Baroni, *Solid State Commun.* **90**, 295 (1994).
12. G. M. Rignanese, J. P. Michenaud, and X. Gonze, *Phys. Rev.* **B53**, 4488 (1996).
13. А. П. Жернов, *ЖЭТФ* **114**, 654 (1998).
14. M. A. Asen-Palmer, N. Bartcovsky, E. Gmelin, M. Cardona, A. P. Zhernov, A. V. Inushkin, A. N. Toldenkov, V. I. Oghogin, K. M. Itoh, and E. E. Haller, *Phys. Rev.* **B56**, 9431 (1997).
15. W. S. Carpinski, H. J. Maris, and S. Tamura, *Phys. Rev.* **B99**, 10105 (1999).
16. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*, Наука, Москва (1979).
17. T. H. Barron, J. G. Collins, and G. K. White, *Adv. Phys.* **29**, 609 (1980).
18. G. Nilsen and G. Nelin, *Phys. Rev.* **B6**, 3772 (1972).
19. G. Dolling and R. A. Cowley, *Proc. Phys. Soc. (London)* **88**, 463 (1966).
20. W. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 371 (1974); *Phys. Rev.* **B15**, 4789 (1977).
21. Resul Eryigit and Irving P. Herman, *Phys. Rev.* **B53**, 7775 (1996).
22. R. H. Carr, R. D. McCammon, and G. K. White, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A280**, 72 (1964).
23. H. Ibach, *Phys. Status Solidi* **31**, 625 (1969).
24. E. Gruneisen, *Handb. Phys.* **10**, 22 (1926).
25. F. Herman, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 405 (1959).
26. A. D. Zdetsis and C. S. Wang, *Phys. Rev.* **19**, 2999 (1979).
27. H. Jones, *Phys. Rev.* **A1**, 71 (1970).
28. А. П. Жернов, *ЖЭТФ* **114**, 2153 (1998).

Lattice constant and linear thermal expansion coefficient of Si crystals. Effect of isotope composition

A. P. Zhernov

The temperature behavior of lattice constant and thermal expansion coefficient of Si crystals is considered by using the model of charges in bonds. The thermal expansion coefficient and the Grüneisen factor for the natural isotope composition are described to a reasonable quantitative accuracy. The effect of isotope composition on the lattice constant is discussed in great detail.