

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Влияние композиции изотопов на фононные моды. Статические атомные смещения в кристаллах

А.П. Жернов, А.В. Инюшкин

Изложены теоретические представления и экспериментальные данные, относящиеся к проблеме изотопических (массовых) эффектов в твердых телах. Рассмотрено влияние изотопического состава на фононный спектр. Основное внимание уделено химически чистым и практически совершенным монокристаллам полупроводников. Отмечается принципиальная роль векторов поляризации фононов для полиатомных соединений. Обсуждается также вопрос о статических смещениях атомов решетки вокруг изотопических примесей, которые могут приводить к заметному рассеянию фононов (и электронов) в кристаллах с сильным ангармонизмом.

PACS numbers: 61.66. – f, 61.72.Ji, 63.20. – e

Содержание

1. Введение (827).
 2. Фононные моды (831).
 - 2.1. Изотопический сдвиг фононных частот в полиатомном кристалле.
 - 2.2. Сдвиг и затухание фононных мод из-за изотопического беспорядка.
 - 2.3. Оптические эксперименты по исследованию фононных мод.
 - 2.4. Исследование фононных спектров германия методом неупругого рассеяния нейтронов.
 3. Статические смещения атомов решетки около изотопических примесей (845).
 - 3.1. Динамическая разупорядоченность и статические околопримесные смещения.
 - 3.2. Асимптотическое представление для поля статических смещений.
 - 3.3. Исследование статических смещений в монокристаллах германия методом ЯМР.
 4. Заключение (850).
 5. Приложение. Модель зарядов на связях (851).
- Список литературы (853).

1. Введение

Заряд атомного ядра определяет характерные свойства химического элемента. Большинство элементов обладает некоторой "элементарной группой", изотопами.

А.П. Жернов. Российский научный центр "Курчатовский институт", Институт сверхпроводимости и физики твердого тела
123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российская Федерация
Тел. (095) 196-91-48
E-mail: zhernov@mail.ru

А.В. Инюшкин. Российский научный центр "Курчатовский институт", Институт молекулярной физики
123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российская Федерация
Тел. (095) 196-74-28. Факс (095) 194-19-94
E-mail: inyushkin@imp.kiae.ru

Статья поступила 14 марта 2001 г.,
после доработки 21 мая 2001 г.

Изотопы данного элемента химически идентичны и физически, вообще говоря, тождественны, кроме тех свойств, которые непосредственно зависят от атомной массы. Изотопы подразделяются на стабильные и естественно-радиоактивные. Существуют также искусственные (неустойчивые) радиоактивные изотопы. Что касается стабильных изотопов, то 21 химический элемент имеет единственную конфигурацию из протонов и нейтронов (за исключением бериллия, у всех у них нечетное число протонов). Остальные элементы имеют от двух до десяти стабильных изотопов. Содержание изотопов в разных группах заметно различается (табл. 1).

Таблица 1. Природный изотопический состав некоторых элементов [1]. Содержание изотопа f_i приведено в ат. %

Изотоп	f_i	Изотоп	f_i	Изотоп	f_i	Изотоп	f_i
^1H	99,985	^{27}Al	100	^{66}Zn	27,9	^{75}As	100
^2H	0,015			^{67}Zn	4,1		
		^{28}Si	92,23	^{68}Zn	18,8	^{106}Cd	1,25
^6Li	7,5	^{29}Si	4,67	^{70}Zn	0,6	^{108}Cd	0,89
^7Li	92,5	^{30}Si	3,10			^{110}Cd	12,49
				^{69}Ga	60,108	^{111}Cd	12,80
^{10}B	19,9	^{31}P	100	^{71}Ga	39,892	^{112}Cd	24,13
^{11}B	80,1					^{113}Cd	12,22
		^{32}S	95,02	^{70}Ge	21,23	^{114}Cd	28,73
^{12}C	98,90	^{33}S	0,75	^{72}Ge	27,66	^{116}Cd	7,49
^{13}C	1,10	^{34}S	4,21	^{73}Ge	7,73		
		^{36}S	0,02	^{74}Ge	35,94	^{112}Sn	0,97
^{14}N	99,634			^{76}Ge	7,44	^{114}Sn	0,65
^{15}N	0,366	^{35}Cl	75,77			^{115}Sn	0,34
		^{37}Cl	24,23	^{74}Se	0,89	^{116}Sn	14,53
^{16}O	99,762			^{76}Se	9,36	^{117}Sn	7,68
^{17}O	0,038	^{63}Cu	69,17	^{77}Se	7,63	^{118}Sn	24,23
^{18}O	0,200	^{65}Cu	30,83	^{78}Se	23,78	^{119}Sn	8,59
				^{80}Se	49,61	^{120}Sn	32,59
^{19}F	100	^{64}Zn	48,6	^{82}Se	8,73	^{122}Sn	4,63
						^{124}Sn	5,79

Многие твердые тела состоят из элементов, имеющих два и более стабильных изотопа. Физические свойства твердых тел в той или иной степени зависят от композиции изотопов. Как правило, влияние изотопов сравнительно слабое. Однако в ряде случаев свойства могут меняться существенным, и даже кардинальным образом.

Первые экспериментальные исследования изотопических эффектов в твердых телах были проведены в 30-х годах XX века. В 1935 г. Уббелюде [2] обратил внимание на то, что замещение одного изотопа другим в твердом теле ведет к изменению колебательных и вращательных частот молекул, но существенно не влияет на структуру межатомного потенциала. Естественно, что из-за ограниченной точности измерений и крайне малого количества имевшихся в наличии стабильных изотопов первые работы были выполнены с наиболее доступными изотопами водорода — водородом и дейтерием — главным образом на сложных соединениях водорода, таких как вода, аммиак, галогениды аммония, гидриды металлов, органические и другие соединения. Исследовались, в основном, изотопические эффекты в структурных свойствах. Было обнаружено влияние композиции изотопов на геометрию химических связей¹ и на значения температур фазовых переходов (в случаях полиморфных превращений и сегнетоэлектрических переходов). Бурное развитие атомной науки и техники (в том числе технологий разделения изотопов в больших количествах), обусловленное военными потребностями во время и после окончания второй мировой войны, привело, в частности, к накоплению стабильных изотопов как легких, так и тяжелых элементов в объемах, достаточных для проведения ряда экспериментов на простых соединениях. В 50-х годах были открыты такие замечательные эффекты, как изотопический сдвиг критической температуры сверхпроводящего перехода ртути [4, 5] и значительный (в несколько раз) рост теплопроводности изотопически обогащенного кристалла германия [6]. Первый из этих эффектов послужил ключевым фактором для построения Дж. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером в 1957 г. микроскопической теории низкотемпературной сверхпроводимости [7]. Тем самым через 46 лет после открытия Г. Камерлинг-Оннесом сверхпроводимости в ртути была решена одна из наиболее трудных проблем физики твердого тела. В то же время изотопический эффект в теплопроводности Ge, наглядно продемонстрировавший, сколь велико может быть влияние *изотопического разупорядочения* кристаллической решетки, подтвердил теорию И.Я. Померанчука [8] сформулированную еще в 1942 г. Согласно его теории именно случайное распределение изотопов в решетке является причиной ограничения роста теплопроводности диэлектрических кристаллов при низких температурах. Исключительно высокая теплопроводность изотопически чистых кристаллов перспективна для использования в технике в тех случаях, когда имеются большие тепловые нагрузки, например в алмазных монохроматорах для синхротронного излучения и микроэлектронике.

В последующие годы систематические исследования изотопических эффектов были выполнены для гидридов

и дейтеридов, квантовых кристаллов, а также растворов квантовых жидкостей и кристаллов ^3He и ^4He . Для других твердотельных соединений исследования носили, как правило, эпизодический характер.

Гидриды и дейтериды широко используются в технике, в том числе в ядерной энергетике в качестве термостойких замедлителей, а также при разделении и хранении изотопов водорода, в порошковой металлургии, в химическом производстве как катализаторы. Гидриды и дейтериды представляют собой своеобразный и уникальный объект для физических исследований. В этих системах при изотопическом замещении существенным образом изменяются электронный и фононный спектры и одновременно магнитные и сверхпроводящие свойства. Основные работы выполнены для гидридов и дейтеридов переходных и редкоземельных металлов. Обзор соответствующих экспериментальных и теоретических работ имеется, например, в монографии [9].

Экспериментально изучены также некоторые проводящие и сверхпроводящие свойства слабых гидридов и дейтеридов s-p-металлов. Подобные соединения получают методами принудительного насыщения металлов водородом и дейтерием. В теоретическом плане эти системы привлекали определенное внимание. Причина в том, что в металле атомарный водород теряет свой электрон: протон локализуется в междоузельной позиции, а электрон коллективизируется. Структура образующейся примеси предельно проста. В результате слабые гидриды оказываются простыми модельными системами, весьма удобными для теоретических спекуляций (см., например, монографию [10]).

Наконец, хорошо известно, что в достаточно совершенных переходных металлах атомы водорода и дейтерия, а также мю-мезон локализуются около газообразных примесей и движутся подбарьерным образом между соседними междоузельными позициями. Подобные туннелирующие атомы представляют собой типичную квантовомеханическую двухуровневую систему. При этом характерный параметр задачи — разность энергий между антисимметричным и симметричным состояниями в "яме" — за счет фактора Гамова экспоненциально зависит от массы легкой частицы как $\sqrt{M}$. Вследствие этого возникают сильные зависимости связанных с туннельным движением свойств от изотопического состава. Ситуация усложняется в металлах, где имеют место процессы электронной экранировки туннелирующей частицы. В качестве обзоров по этой теме можно порекомендовать работы [11–15].

Что касается систем ^3He – ^4He , то в них одновременно существуют бозевские и фермиевские ветви возбуждения. При этом развит и нашел широкое распространение метод получения сверхнизких температур, основанный на растворении ^3He в ^4He . Физические свойства систем ^3He – ^4He обсуждались в целом ряде обзоров и монографий (см., например, [16, 17]).

Существует также обширная литература по изотопическим эффектам в случае квантовых кристаллов. Мы выделим здесь работы московской группы И.Г. Садикова–С.Н. Ишмаева [18–20] и харьковской группы В.Г. Манжеля [21–24].

Обратим внимание на то, что кристаллы, составленные из нескольких изотопов данного элемента, являются частным случаем кристаллов с примесями. Поэтому методы и идеи, развитые для слабонеидеаль-

¹ Соответствующие эффекты получили название эффектов Уббелюде [3].

ных систем, активно используются при решении проблем, которые существуют в случае изотопически неупорядоченных кристаллов. Основы теории динамики кристаллических решеток с примесными атомами были заложены в работах А.А. Марадудина и Д. Монролла [25, 26] на Западе и И.М. Лифшица и Ю.М. Кагана [27–29] в России. Ими были исследованы многие особенности примесной деформации фононного спектра и их влияние на различные свойства кристаллов. В формирование современных представлений о динамике примесных систем значительный вклад внесла экспериментальная группа Н.А. Черноплекова из РНЦ "Курчатовский институт" (см. обзор работ в [10]). Многие вопросы изотопических сплавов и кристаллов с примесями имеют единую природу.

Для получения достоверных экспериментальных данных необходимо проводить сравнение идентичных по химическому составу и структуре образцов, которые отличаются лишь изотопическим составом. Очень серьезной экспериментальной проблемой является влияние неконтролируемых примесей в образцах, которые могут завалировать искомые изотопические эффекты. В оптимальной ситуации, которая часто оказывается чрезвычайно труднореализуемой, концентрация химических примесей и дефектов решетки делается настолько низкой, что их влияние оказывается меньше, чем изотопов.

Высокое развитие технологий получения сверхчистых материалов (главным образом полупроводниковых) и переориентация на гражданские цели предприятий, производящих изотопы, после окончания "холодной войны" в конце 80-х годов позволили получить уникальные химически и изотопически чистые, почти бездефектные (идеальные) массивные монокристаллы простых соединений — алмаза, германия и кремния, которые представляют значительный интерес для промышленности. Кристаллы алмаза с различным изотопическим составом были выращены в лаборатории фирмы General Electric (США) [30, 31] (характерные размеры составляли несколько миллиметров, масса m — несколько карат), а германия (длина ~ 15 см, сечение ~ 1 см², $m \sim 100$ г) — совместными усилиями Института молекулярной физики РНЦ "Курчатовский институт" (Россия) и Национальной лабораторией им. Лоуренса в Беркли (США) [32]. Недавно появились сообщения об изготовлении изотопически обогащенных кристаллов кремния (массой от 1 до 10 г) — плод кооперации ученых России, Германии и Японии [33–35]. Фотографии этих уникальных кристаллов приведены на рис. 1–3. Следует отметить, что выращивание таких полупроводниковых и ряда других кристаллов с изотопическим составом, отличным от природного, является, как правило, очень сложной задачей, поскольку необходимо произвести химическую очистку небольшого количества исходного изотопического препарата и исключить "изотопическое загрязнение" материала на всех стадиях выращивания кристалла, которые обычно осуществляются при высоких температурах [36].

Интересно, что такие свойства синтетического изотопически чистого алмаза из ¹²C, как исключительно низкая флуоресценция в видимом диапазоне (примерно на порядок меньше, чем в природном алмазе), высокая чистота и структурное совершенство, делают его практически идеальным материалом для алмазных наковален в

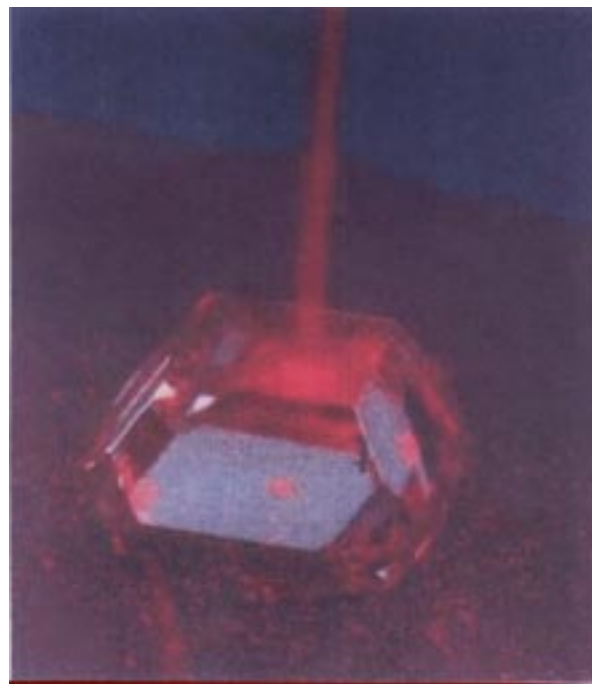


Рис. 1. Изотопически модифицированный алмаз массой 1,2 карата, содержащий 99,5 % ¹³C. (Фото из журнала *Sci. News* 138 5 (1990).)



Рис. 2. Монокристалл изотопически чистого ⁷⁰Ge с обогащением 99,99 %.

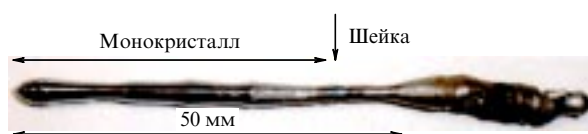


Рис. 3. Монокристалл кремния, обогащенный по изотопу ²⁸Si свыше 99,9 % [34].

приборах сверхвысоких давлений для проведения спектроскопических исследований [37].

В настоящем обзоре рассмотрены изотопические эффекты в твердых телах, обусловленные различием в *массах* изотопов. Обсуждаются теоретические и экспериментальные результаты, полученные в последнее время. Основное внимание уделено анализу новых экспериментов, выполненных с использованием полупроводниковых материалов. Именно на них проведены комплексные экспериментальные и теоретические исследования фононного и электронного спектров, структурных свойств, а также кинетических коэффициентов. Вне рамок обзора остаются интересные изотопические эффекты в оксидных материалах (купраты, манганиты, никелаты, титанаты и др.), фуллеренах, бориды и пр. Мы не рассматриваем возбуждения решетки, связанные с вращательными степенями свободы атомов. Физические явления, которые обусловлены различием других характеристик изотопов, таких как, например, магнитный и квадрупольный моменты ядер, сечения поглощения и рассеяния нейтронов, нами также не обсуждаются.

В твердых телах параметры силового межатомного взаимодействия практически не зависят от композиции изотопов, поскольку конфигурация электронной оболочки атома очень слабо коррелирует с массой ядра: масштаб эффекта порядка отношения массы электрона к массе ядра $m_e/M \sim 10^{-4}$. Зависимость от изотопического состава возникает из-за того, что движение атома в потенциале, образованном соседними атомами, определяется помимо прочего также его массой. Колебания атомов в узлах кристаллической решетки можно рассматривать как движение в гармоническом потенциале, параметры которого зависят от объема элементарной ячейки кристалла — *квазигармоническое приближение*. При этом частота и квадрат амплитуды колебаний атома пропорциональны $M^{-1/2}$.

Изотопические ("массовые") эффекты принято делить на два типа. Первый — зависимость свойств твердого тела от средней массы M_c атома каждого из химических элементов, образующих его ($M_c = \sum_i c_i M_i$, c_i и M_i — концентрация и масса i -го изотопа). Второй тип — зависимость свойств тела от степени изотопического беспорядка. Практически во всех твердых телах (за исключением твердого гелия при низких температурах) изотопы, вообще говоря, случайным образом распределены в решетке, и мерой изотопического беспорядка служит величина

$$\xi^2 = \sum_i c_i \left(\frac{\Delta M_i}{M_c} \right)^2, \quad \Delta M_i = M_i - M_c$$

Подобные эффекты отсутствуют в изотопически чистых и в изотопически упорядоченных твердых телах.

Интересные дополнительные возможности открываются для полиатомных решеток с заметно различающимися по массе элементами. В таких решетках можно варьировать изотопический состав как по легкому, так и по тяжелому элементу. В результате чего, во-первых, оказывается, что существенным образом меняются частоты для определенных фононных ветвей в некоторых областях зоны Бриллюэна и, следовательно, перенормируются величины параметров, связанных с ними. Во-вторых, в рассматриваемой ситуации кристалл динамически разупорядочен для одной подрешетки, но остается регулярным для другой подрешетки. Этот факт,

например, позволяет непосредственно исследовать проявление эффектов упругого рассеяния фононных мод из-за изотопического беспорядка, связанных с конкретными компонентами соединений.

Прямым свидетельством влияния изотопического состава на свойства твердого тела являются изотопические эффекты деформации фононного спектра. Отметим, что в первом приближении реальный кристалл, в котором изотопы хаотично распределены по узлам решетки, можно рассматривать в *модели виртуального кристалла*. В этой модели изотопический беспорядок явно не учитывается. Полагается, что массы атомов в элементарной ячейке равны *средним арифметическим массам* для конкретной композиции изотопов [38, 45]. При этом в случае моноатомного кристалла изотопический сдвиг частот $\Delta\omega$ обратно пропорционален $\sqrt{M_c}$. Для полиатомной решетки сдвиг $\Delta\omega$ дополнительно пропорционален квадрату модуля соответствующего вектора поляризации. Таким образом, уже в линейном по разности масс изотопов приближении изотопические эффекты непосредственно проявляются в фононном спектре и опосредованно через электрон-фононное взаимодействие в электронном спектре. В квазигармоническом подходе можно также определить влияние изотопического состава на температурную зависимость постоянной решетки и модулей упругости. Оказывается, что связь между параметрами отличающихся по изотопическому составу материалов осуществляется посредством *универсальных* соотношений.

Во втором порядке по параметру флуктуации масс ξ^2 наряду с ангармоническими перенормировками возникают дополнительные вклады в затухание Γ и сдвиг частот фононных мод $\Delta\omega$. Недавно такие эффекты были исследованы для ряда соединений с использованием рамановской и инфракрасной спектроскопии. Для частот оптических фононов обнаружены отклонения от линейной массовой зависимости при варьировании изотопического состава. Анализ этих экспериментальных данных невозможен в рамках приближения виртуального кристалла, необходимо использовать более реалистические модели динамики решетки, например *приближение когерентного потенциала* (вариант теории среднего поля) [40–42] и *метод суперячеек* [10, 43–45]. В случаях, когда нужно определить усредненную по примесным конфигурациям одночастичную гриновскую функцию, созданную на операторах динамических атомных смещений, эффективно используется метод рекурсий [46–48].

В данном обзоре изотопические эффекты в фононных спектрах обсуждаются в разделе 2.

В кристаллах с изотопическим беспорядком величина среднего квадрата динамических атомных смещений $\langle u^2 \rangle$ (относительно равновесных положений) меняется при перемещении от одной элементарной ячейки к другой. Из-за такого *динамического разупорядочения* уже в первом порядке по ΔM возникают поля статических смещений (деформаций) решетки около "примесных" изотопов, нарушающие локальную симметрию решетки. Статические смещения изменяют также и локальные силовые параметры. Суперпозиция случайных полей статических смещений около изотопов приводит к появлению флуктуирующей компоненты межатомных расстояний в кристалле, которая может быть существенной даже для традиционных кристаллов.

Обратим внимание на то, что при наличии у ядра электрического квадрупольного момента хаотическое распределение кристаллических электрических полей может привести к понижению симметрии электрического поля со стороны окружения ядра и к расщеплению системы его энергетических уровней. Изучение спектров ЯМР в этой ситуации, в принципе, позволяет определить конкретные конфигурации полей статических смещений и их температурные зависимости. Такие исследования были недавно проведены для кристаллов германия. Вопросы, связанные со статическими смещениями атомов решетки около изотопической примеси, рассмотрены в разделе 3.

В дальнейшем мы предполагаем обсудить проблему влияния изотопического беспорядка на кинетические коэффициенты полупроводников и металлов. Кроме того, значительный интерес представляют также результаты исследований изотопических эффектов в структурных свойствах монокристаллов и в их электронном спектре.

2. Фононные моды

При варьировании композиции изотопов в кристаллической решетке, как уже отмечалось, могут иметь место эффекты первого и второго порядков по разности масс ΔM . Здесь рассматриваются результаты теоретических и экспериментальных работ, в которых изучались соответствующие перенормировки спектров фононных мод. В первую очередь в приближении виртуального кристалла обсуждается вопрос об изотопическом сдвиге частот как в полиатомных, так и в монокристаллических соединениях. Затем рассматривается влияние изотопического беспорядка (эффект $\sim \Delta M^2$) на время жизни и величины частот фононных мод. Теоретические оценки выполняются в рамках теории возмущений с использованием аппаратных гриновских функций, а также методов когерентного потенциала и суперячеек. Мы обращаем внимание на сильную зависимость параметров изотопически неупорядоченных систем от векторов поляризации фононных мод. В заключение теоретического раздела дана краткая справка о существующих в случае кристаллов с ионно-ковалентной связью моделях феноменологического типа и первопринципных схем расчета фононов.

Что касается экспериментального материала, то мы обсуждаем полученные в самые последние годы данные оптических экспериментов для моно- и двухатомных полупроводников. В случае монокристаллических систем анализируются результаты для рамановских однофононных спектров и рамановских и инфракрасных двухфононных спектров. В этих спектрах четко выявлены линейные и квадратичные по ΔM эффекты. Для двухатомных соединений надежно установлена зависимость изотопического сдвига частот от квадрата модуля соответствующего вектора поляризации. При этом верифицированы конкретные модели динамического межатомного взаимодействия. Обсуждается также обнаруженное в рамановских спектрах GaP и CuCl аномальное поведение ТО-фононов. Оно трактуется как проявление ферми-резонанса (ангармонического типа взаимодействия ТО-фонона с бифононом). В результате исследования деформации ТО-спектров при изменении изотопического состава выявлены в специфическом ангармоническом

процессе конкретные вклады мод, связанных с атомами компонентов соединений.

2.1. Изотопический сдвиг фононных частот в полиатомном кристалле

В этом разделе обсуждается изотопический сдвиг частоты колебательной моды в кристалле, в элементарной ячейке которого расположены атомы разных элементов. Для элементов используются средние значения атомных масс. Предполагается, что массы изотопов одного элемента близки по величине. Рассматривается линейный по разности масс изотопов эффект, т.е. мы ограничиваемся приближением виртуального кристалла. В этом приближении точечная группа симметрии кристаллической решетки, вообще говоря, не меняется и, следовательно, не изменяется колебательный спектр, т.е. вырождение не снимается. Реально в кристаллической решетке с изотопическим беспорядком возникают поля статических смещений из-за различия нулевых колебаний разных изотопов (см. раздел 3). Однако, за исключением случая квантовых кристаллов, статические смещения оказываются весьма малыми по сравнению с межатомными расстояниями. Поэтому в рассматриваемой ситуации мы ими пренебрегаем.

2.1.1. Изотопический сдвиг частот. Приведем основные уравнения динамической теории регулярных кристаллов (см., например, [26, 38, 49, 50]). Рассмотрим кристаллическую решетку из N элементарных ячеек, в каждой из которых находятся в общем случае r атомов разных элементов. Пронумеруем ячейки индексом $\mathbf{n}$, а занимаемые атомами внутри ячейки позиции — индексом k . Динамическая матрица виртуального кристалла $\Phi_{\alpha\alpha'}^{(c)}(kk'|\mathbf{q})$ определяется соотношением вида

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{(c)}(kk'|\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{M_c^{(k)} M_c^{(k')}}} \times \\ \times \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k') \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}'}^{(0)})]. \quad (2.1)$$

Здесь $\varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k')$ — матрица силовых параметров второго порядка, α и α' — декартовы индексы. Средняя атомная масса элемента k по составу равна

$$M_c^{(k)} = \sum_i c_i^k M_i^{(k)}. \quad (2.2)$$

Кроме того, $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}$ — вектор равновесного положения $\mathbf{n}$ -й элементарной ячейки. Динамическая матрица является эрмитовой матрицей размера $3s \times 3s$, т.е. выполняется равенство

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{(c)}(kk'|\mathbf{q}) = \Phi_{\alpha'\alpha}^{*(c)}(k'k|\mathbf{q}). \quad (2.3)$$

Собственные векторы $\mathbf{e}^{(c)}(k|l)$ (или векторы поляризации) и собственные значения $\omega(l)$ (собственные частоты) этой матрицы удовлетворяют уравнению

$$\omega^2(l) \mathbf{e}^{(c)}(k|l) = \sum_{k'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^{(c)}(kk'|\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\alpha'}^{(c)}(k'|l), \quad (2.4)$$

где индекс l представляет собой совокупность $\{\mathbf{q}j\}$ волнового вектора $\mathbf{q}$ и поляризационного индекса j

($1 \leq j \leq 3r$) для l -й колебательной моды. Вследствие эрмитовости $\Phi(\mathbf{q})$ векторы поляризации удовлетворяют условиям ортонормированности и полноты вида

$$\sum_{k,\alpha} e_{\alpha}^{*(c)}(k|\mathbf{q}j) e_{\alpha}^{(c)}(k|\mathbf{q}j') = \delta_{jj'}, \quad (2.5a)$$

$$\sum_j e_{\alpha}^{*(c)}(k|\mathbf{q}j) e_{\alpha'}^{(c)}(k'|\mathbf{q}j) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (2.5b)$$

Известно, что вычисление собственного значения с точностью до конкретного порядка малости относительно возмущения требует знания собственных функций с точностью до ближайшего более низкого порядка. Следовательно, при варьировании изотопического состава по компоненте k_1 изменение собственного значения (квадрата частоты) в первом приближении равно соответствующему диагональному элементу энергии возмущения по невозмущенным состояниям (см., например, [51, 52]). Имеем

$$\left(\frac{\Delta \omega^2(l)}{\Delta M^{(k_1)}} \right)_c = \sum_{k,\alpha} \sum_{k',\alpha'} e_{\alpha}^{*(c)}(k|l) \left(\frac{\Delta \Phi_{\alpha\alpha'}^{(c)}(k k'|\mathbf{q})}{\Delta M^{(k_1)}} \right)_c e_{\alpha'}^{(c)}(k'|l). \quad (2.6)$$

Исходя из определения динамической матрицы (2.1), легко получить, что

$$\left(\frac{\Delta \Phi_{\alpha\alpha'}^{(c)}(k k'|\mathbf{q})}{\Delta M^{(k_1)}} \right)_c = -\frac{1}{2} \Phi_{\alpha\alpha'}^{(c)}(k k'|\mathbf{q}) \left[\frac{\delta_{kk_1}}{M_c^{(k)}} + \frac{\delta_{k_1 k'}}{M_c^{(k')}} \right]. \quad (2.7)$$

Подставим выражение (2.7) в уравнение (2.6). Поскольку значение средней массы, вообще говоря, меняется непрерывным образом, то Δ можно заменить на знак дифференциала. В результате получим

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c^{(k)}} = - \sum_{\alpha} |e_{\alpha}^{(c)}(k|l)|^2. \quad (2.8a)$$

Из (2.8a) непосредственно видно, что в полиатомном кристалле сдвиг частоты колебательной моды, возникающий в результате изменения средней массы одного из элементов соединения, пропорционален квадрату модуля соответствующего вектора поляризации. В случае монокристалла, когда в элементарной ячейке решетки находятся атомы одного и того же элемента, вместо (2.8a) имеем

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c} = -1. \quad (2.8b)$$

Уравнения (2.8a) и (2.8b) являются основными, базовыми уравнениями модели виртуального кристалла. Насколько известно авторам, соотношения такого типа впервые получены в работе [53], где было рассмотрено влияние изотопического состава на свойства фуллеренов.

Обратим внимание на то, что соотношения (2.8) дают прямую информацию о векторах поляризации фононов, если из эксперимента известны их частоты и изотопические сдвиги частот. Это позволяет использовать их при анализе эффективности различных динамических моделей межатомного силового взаимодействия.

2.1.2. Модель двухатомной линейной цепочки. Рассмотрим в качестве примера линейную цепочку из атомов двух разных элементов с массами $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$ ($M^{(1)} \geq M^{(2)}$), которые занимают чередующиеся позиции. Предположим, что динамические силы действуют только между соседними атомами. В такой решетке существуют две ветви колебательного спектра — акустическая ($j=1$) и оптическая ($j=2$). Их частоты $\omega(l)$ и квадраты векторов поляризации $|\mathbf{e}(k|l)|^2$ определяются формулами вида

$$\omega^2(qj) = \omega_0^2 [1 - \epsilon_{1j} \phi(q)], \quad \omega_0^2 = \frac{\gamma}{\mu}, \quad (2.9a)$$

$$\phi(q) = \left(1 - \frac{4M^{(2)}/M^{(1)}}{(1 + M^{(2)}/M^{(1)})^2} \sin^2 qa \right)^{1/2}, \quad (2.9b)$$

$$|\mathbf{e}(k|qj)|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \epsilon_{1k} \epsilon_{1j} \frac{1 - M^{(2)}/M^{(1)}}{1 + M^{(2)}/M^{(1)}} \frac{1}{\phi(q)} \right). \quad (2.10)$$

Здесь a — постоянная решетки, γ — эффективный силовой параметр, μ — приведенная масса:

$$\mu = \frac{M^{(1)} M^{(2)}}{M^{(1)} + M^{(2)}}. \quad (2.11a)$$

Через q обозначен волновой вектор:

$$q = \frac{\pi \eta}{a}, \quad -\frac{1}{2} \leq \eta \leq \frac{1}{2}. \quad (2.11b)$$

Функция $\epsilon_{1k(j)} = 1$, если $k(j) = 1$, и $\epsilon_{1k(j)} = -1$, если $k(j) \neq 1$.

В рамках рассматриваемой модели с учетом уравнения (2.10) справедливы следующие соотношения:

$$|\mathbf{e}(1|q1)|^2 = |\mathbf{e}(2|q2)|^2, \quad |\mathbf{e}(1|q2)|^2 = |\mathbf{e}(2|q1)|^2. \quad (2.12)$$

Кроме того, на верхней границе спектра при $q_b = \pi/2a$ имеем

$$|\mathbf{e}(k|q_b j)|^2 = \frac{1}{2} (1 + \epsilon_{1k} \epsilon_{1j}). \quad (2.13)$$

Из уравнений (2.12) следует, что для полной картины поведения $|\mathbf{e}(k|l)|^2$ достаточно проанализировать квадраты модулей векторов поляризации только для одного атома.

Обсудим сначала ситуацию, когда массы атомов в элементарной ячейке существенно различаются: $M^{(1)} \gg M^{(2)}$. Из соотношений (2.9)–(2.12) следует, что квадрат вектора поляризации $|\mathbf{e}(2|q2)|^2$, отвечающего колебаниям легкого атома в оптической части спектра, слабо зависит от волнового вектора и близок к 1. Для тяжелого же атома соответствующий квадрат модуля вектора поляризации близок к 1 в полосе акустических колебаний решетки ($k, j=1$). В то же время $|\mathbf{e}(2|q1)|^2$ и $|\mathbf{e}(1|q2)|^2$ существенно меньше, чем 1. Сказанное отражает тот факт, что легкий атом колеблется, в основном, в оптических ветвях, а тяжелый — в акустических.

В общем случае, когда различие между массами компонентов соединения невелико, $|\mathbf{e}(k|l)|^2$ имеет конечное значение во всем спектре и при этом зависит от волнового вектора, вследствие чего значение производной $d \ln \omega(l) / d \ln M^{(k)}$ существенно отклоняется от $-1/2$.

Для иллюстрации сказанного на рис. 4 приведены зависимости $\omega^2(l)$ и $|\mathbf{e}(2|l)|^2$ для легкого атома от волнового вектора и отношения масс атомов $M^{(1)}/M^{(2)}$.

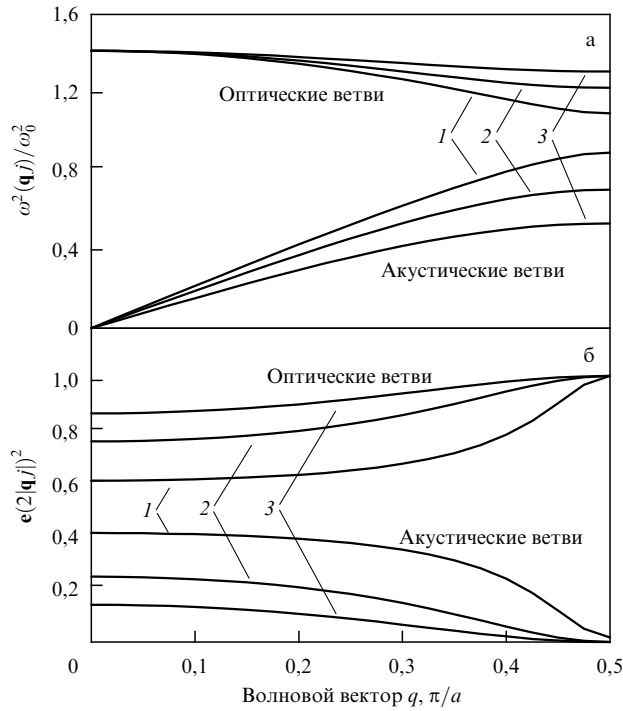


Рис. 4. Зависимости квадратов частот $\omega(l)$ и векторов поляризации $|\mathbf{e}(2|\mathbf{q})|^2$ для легкого атома от волнового вектора в двухатомной цепочке. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют значениям $M^{(1)}/M^{(2)} = 1, 5$; 3 и 6.

Таким образом, из формул (2.9), (2.10) следует, что при большом различии масс компонентов соединения парциальные колебательные спектры тяжелого и легкого атомов практически не перекрываются. В подобной ситуации, когда изменяется изотопический состав по одному из компонентов, перенормируется только соответствующий парциальный спектр. При близких значениях масс атомов изменяются оба парциальных спектра, но асимметричным образом: один из спектров меняется сильнее, чем другой.

2.2. Сдвиг и затухание фононных мод из-за изотопического беспорядка

2.2.1. Теория возмущений. Обсудим вопрос о перенормировке и затухании частот колебательных мод в двухатомном кристалле, вызванных изотопическим беспорядком. Будем учитывать линейный и квадратичный по разности масс изотопов эффекты в рамках теории возмущений. Простоты ради предположим, что только один элемент соединения имеет несколько изотопов.

В гармоническом приближении колебания кристалла описываются гамильтонианом

$$H = \sum_{\mathbf{n}k} \frac{(p_{\mathbf{n}k}^\alpha)^2}{2M_{\mathbf{n}}^{(k)}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k') u_{\mathbf{n}k}^\alpha u_{\mathbf{n}'k'}^\beta. \quad (2.14)$$

В формуле (2.14) приняты следующие обозначения: $\mathbf{p}_{\mathbf{n}k}$ и $\mathbf{u}_{\mathbf{n}k}$ — операторы импульса и динамического смещения атома с массой $M_{\mathbf{n}}^{(k)}$, находящегося в $\mathbf{n}$ -м узле и занимающего k -ю позицию в ячейке ($k = 1, 2$); $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k')$ — силовой параметр второго порядка; по дважды повторяющимся декартовым индексам α и β здесь и в дальнейшем подразумевается суммирование. Для опре-

деленности будем считать, что элемент с несколькими изотопами занимает первую позицию в элементарной ячейке ($k = 1$), а моноизотопный — вторую ($k = 2$).

Известно, что в решетке разложение атомного смещения в ряд по бозе-амплитудам $b_{\mathbf{q}j}$ и $b_{\mathbf{q}j}^*$ имеет следующий вид:

$$\mathbf{u}_{\mathbf{n}k} = \sum_{\mathbf{q}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_{\mathbf{n}}^{(k)}\omega(\mathbf{q}j)}} \left\{ \mathbf{e}(k|\mathbf{q}j) \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}] b_{\mathbf{q}j} + \mathbf{e}^*(k'|\mathbf{q}j) \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}] b_{\mathbf{q}j}^* \right\}, \quad (2.15)$$

где $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}$ — вектор равновесного положения $\mathbf{n}$ -й ячейки. С помощью соотношения (2.15) исходный гамильтониан приводится к диагональному виду.

Для определения параметров фононных мод в изотопически неупорядоченной решетке введем собранную на операторах атомных смещений запаздывающую гриновскую функцию

$$\tilde{D}_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{\alpha\beta}(t) = -i\theta(t) \left\langle [u_{\mathbf{n}k}^\alpha(t), u_{\mathbf{n}'k'}^\beta(0)] \right\rangle. \quad (2.16)$$

Здесь и ниже символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по равновесному термодинамическому распределению.

С использованием правила коммутации операторов смещения и импульса можно получить уравнение движения для функции Грина $\tilde{D}$ (2.16) в форме

$$-\frac{d^2}{dt^2} \tilde{D}_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{\alpha\beta}(t) - \frac{1}{M_{\mathbf{n}}^{(k)}} \sum_{\mathbf{n}_1, k_1, \gamma} \varphi_{\alpha\gamma}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}_1 k_1) \tilde{D}_{\mathbf{n}_1 k_1, \mathbf{n}'k'}^{\gamma\beta}(t) = \frac{1}{M_{\mathbf{n}}^{(k)}} \delta(t) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}. \quad (2.17)$$

После фурье-преобразования уравнение (2.17) представляется как

$$\sum_{\mathbf{n}_1, k_1, \gamma} [\omega^2 M_{\mathbf{n}}^{(k)} \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}_1} \delta_{kk_1} - \varphi_{\alpha\gamma}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}_1 k_1)] \tilde{D}_{\mathbf{n}_1 k_1, \mathbf{n}'k'}^{\gamma\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \delta_{kk'}. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) можно переписать в симметризованном виде

$$\sum_{\mathbf{n}_1, k_1, \gamma} \left[\omega^2 \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}_1} \delta_{kk_1} - \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{n}}^{(k)} M_{\mathbf{n}_1}^{(k_1)}}} \varphi_{\alpha\gamma}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}_1 k_1) \right] \times \times \sqrt{M_{\mathbf{n}_1}^{(k_1)} M_{\mathbf{n}'}^{(k')}} \tilde{D}_{\mathbf{n}_1 k_1, \mathbf{n}'k'}^{\gamma\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \delta_{kk'}. \quad (2.19)$$

Отметим, что решение уравнения (2.19) в приближении виртуального кристалла $D^{(c)}$ выражается через частоты и векторы поляризации соответствующей динамической матрицы. Имеем

$$\tilde{D}_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{(c)\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{n}}^{(k)} M_{\mathbf{n}'}^{(k')}}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}j} e_{\alpha}^{(c)*}(k|\mathbf{q}j) e_{\beta}^{(c)}(k'|\mathbf{q}j) \times \times \frac{\exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}'}^{(0)})]}{\omega^2 - \omega_c^2(\mathbf{q}j) + i\delta} = \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{n}}^{(k)} M_{\mathbf{n}'}^{(k')}}} D_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{(c)\alpha\beta}(\omega). \quad (2.20)$$

Для массы атома элемента, у которого существуют изотопы разных сортов в позиции $k = 1$ элементарной

ячейки, выполняется равенство

$$M_{\mathbf{n}}^{(k)} = M_c^{(k)} + (M_{\mathbf{n}}^{(k)} - M_c^{(k)})\delta_{k1}. \quad (2.21)$$

С использованием уравнений (2.18), (2.19) и (2.21) получаем уравнение стандартного вида для функции Грина (2.20) $\tilde{D} = (1/M)D$:

$$D_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{\alpha\beta}(\omega) = D_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{(c)\alpha\beta}(\omega) + \omega^2 \sum_{\mathbf{n}_1k_1, \mathbf{n}_2k_2} D_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}_1k_1}^{(c)\alpha\gamma}(\omega) V_{\mathbf{n}_1k_1, \mathbf{n}_2k_2}^{\gamma\gamma_1}(\omega) D_{\mathbf{n}_2k_2, \mathbf{n}'k'}^{\gamma_1\beta}(\omega), \quad (2.22)$$

где

$$V_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{\alpha\beta} = \omega^2 (M_c^{(k)} - M_{\mathbf{n}}^{(k)}) \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \delta_{kk'} \delta_{k1} \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.23)$$

Учитывая, что изотопы имеют близкие значения масс, можно найти приближенное решение уравнения (2.22) методом итераций. При этом следует провести операцию усреднения по распределению изотопов. После выполнения такой операции восстанавливается трансляционная симметрия кристаллической решетки. Конкретные вычисления проводятся для пространственной фурье-компоненты гриниана. В разложении для D в каждом порядке по V учитываются члены типа $V^m [\omega^2 - \omega^2(\mathbf{q}j)]^{-(m+1)}$. Проведем суммирование полюсных членов ряда. В случае кристалла с кубической симметрией для усредненной функции Грина получаем

$$\langle D_{\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k'}^{\alpha\beta}(\omega) \rangle_c = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}j} \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}'}^{(0)})] \times \\ \times e_{\alpha}^{(c)*}(k|\mathbf{q}j) e_{\beta}^{(c)}(k'|\mathbf{q}j) \left[(D_{\mathbf{q}}^{(c)})^{-1} - \Pi_{\text{iso}}(\mathbf{q}) \right]_{jj'}^{-1}. \quad (2.24)$$

Здесь символ $\langle \dots \rangle_c$ означает усреднение по различным конфигурациям изотопов "первого" сорта. Затем,

$$(D_{\mathbf{q}}^{(c)})_{jj'} = \delta_{jj'} [\omega^2 - \omega_c^2(l)]^{-1}. \quad (2.25)$$

Напомним, что $l \equiv \{\mathbf{q}j\}$. Через Π_{iso} обозначен массовый оператор, связанный с изотопическим беспорядком, для которого справедливы соотношения

$$\Pi_{\text{iso}}(\mathbf{q}jj', \omega) \approx \omega^4(l) \xi^2(k=1) D_{01,01}^{(c)}(\mathbf{q}jj', \omega), \quad (2.26)$$

$$D_{01,01}^{(c)}(\mathbf{q}jj', \omega) = \sum_{\gamma, \gamma'} e_{\gamma}^{(c)}(1|\mathbf{q}j) \left(\frac{1}{N} \sum_{l_1} \frac{e_{\gamma'}^{(c)}(1|l_1) e_{\gamma'}^{(c)}(1|l_1)}{\omega^2 - \omega_c^2(l_1) + i\delta} \right) e_{\gamma'}^{(c)}(1|\mathbf{q}j'). \quad (2.27)$$

Сдвиг частоты $\Delta_{\text{iso}}(l, \omega)$ фононной моды и ее затухание $\Gamma_{\text{iso}}(l, \omega)$, обусловленное упругим рассеянием на флуктуациях массы со скоростью $\tau_{\text{iso}}^{-1}(l, \omega)$, выражаются через действительную и мнимую части массового оператора Π_{iso} :

$$\frac{\Pi_{\text{iso}}(l, \omega)}{2\omega} = \Delta_{\text{iso}}(l, \omega) + i \frac{1}{2} \Gamma_{\text{iso}}(l, \omega), \quad (2.28)$$

$$\Delta_{\text{iso}}(l, \omega) = \frac{\pi}{6} \omega_c^3(l) \sum_k \xi^2(k) |\mathbf{e}^{(c)}(k|l)|^2 \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_m} d\omega' \frac{\rho_k(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} \delta_{k,1}, \quad (2.29)$$

$$\Gamma_{\text{iso}}(l, \omega) = \tau_{\text{iso}}^{-1}(l, \omega) = \frac{\pi}{6} \omega_c^2(l) \sum_k \xi^2(k) |\mathbf{e}^{(c)}(k|l)|^2 \rho_k(\omega) \delta_{k,1}, \quad (2.30)$$

где $\rho_k(\omega)$ — парциальная плотность фононных состояний для атомов k -й подрешетки:

$$\rho_k(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_l |\mathbf{e}^{(c)}(k|l)|^2 \delta[\omega - \omega_c(l)]. \quad (2.31)$$

Из уравнений (2.29) и (2.30) непосредственно видно, что в полиатомных соединениях, в отличие от монокристаллов, сдвиг и затухание фононной моды при изотопическом замещении зависят как от частоты, так и от векторов поляризации. Подчеркнем, что зависимость от векторов поляризации весьма сильная, поскольку

$$\Delta_{\text{iso}} \text{ и } \Gamma_{\text{iso}} \sim |\mathbf{e}^{(c)}(k|l)|^4.$$

В случае монокристаллов из уравнений (2.29)–(2.31) получаем стандартные формулы для сдвига частот и затухания фононных мод, которые не зависят от векторов поляризации:

$$\Delta_{\text{iso}}(l, \omega) = \frac{\pi}{6} \omega_c^3(l) \xi^2 \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_m} d\omega' \frac{\rho(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (2.32)$$

$$\Gamma_{\text{iso}}(l, \omega) = \frac{\pi}{6} \omega_c^2(l) \xi^2 \rho(\omega), \quad (2.33)$$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{6N} \sum_l \delta[\omega - \omega_c(l)]. \quad (2.34)$$

Интересно, что, в отличие от монокристаллов, для полиатомных соединений с заметно различающимися массами компонентов, изменяя изотопический состав по одному из элементов, можно существенным образом изменить за счет векторов поляризации время жизни колебательных мод либо в акустической, либо в оптической частях фононного спектра. В результате этого, например, можно весьма радикально изменить теплопроводность соответственно либо при низких, либо при высоких температурах.

Соотношение типа (2.30) для τ_{iso}^{-1} было получено с использованием разных подходов (см., например, монографию [26]). В работе [54] найдено выражение для τ_{iso}^{-1} с точностью до четвертого порядка по разности масс изотопов.

Обратим внимание на то, что при использовании тех или иных моделей силового межатомного взаимодействия фононные частоты в симметричных направлениях, как правило, практически совпадают. В то же время в отличие от частот $\omega(\mathbf{q}j)$, поведение векторов поляризации $\mathbf{e}(k|\mathbf{q}j)$ в этих моделях может быть существенно различным. (Сказанное означает, в частности, что при определении параметров модели силового межатомного взаимодействия нужно иметь полную информацию о фононном спектре, т.е. знать $\omega(\mathbf{q}j)$, и $\mathbf{e}(k|\mathbf{q}j)$.) Поэтому в случае полиатомных кристаллов импульсные зависимости τ_{iso}^{-1} , особенно в коротковолновой части спектра, в принципе, весьма чувствительны к характеру межатомного взаимодействия. Это можно проиллюстрировать,

используя результаты работы [55]. В ней количественно проанализированы на основе соотношения (2.30) особенности поведения времен релаксации акустических мод для двухатомных кристаллов GaAs и InSb. Для описания фоннных мод были выбраны модель деформируемых диполей [56–59] и одна из версий модели оболочек [60–62]. В обеих моделях межатомного силового взаимодействия спектры частот вполне удовлетворительно согласуются друг с другом и с экспериментальными данными (рис. 5), однако векторы поляризации существенно разные (рис. 6). Значительное влияние межатомного взаимодействия на частотную зависимость времени

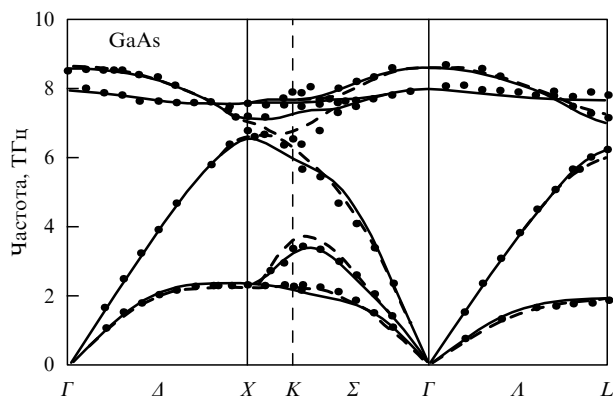


Рис. 5. Дисперсионные зависимости в GaAs для трех основных направлений, вычисленные с использованием модели деформируемых диполей (сплошные линии) и модели оболочек (штриховые линии). Точки — экспериментальные данные [55].

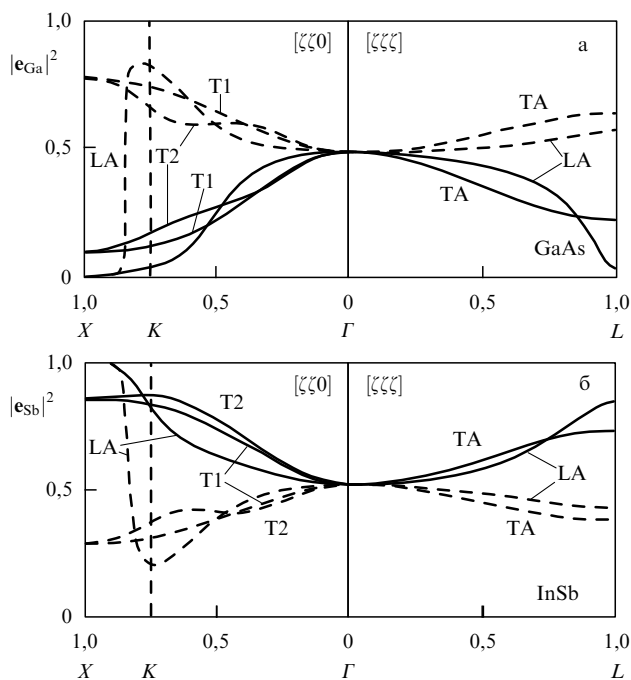


Рис. 6. Квадраты амплитуд колебаний атомов Ga (а) и Sb (б) в зависимости от приведенного волнового вектора в направлениях $[\zeta\zeta 0]$ и $[\zeta\zeta\zeta]$. Сплошные и штриховые линии — результаты, полученные соответственно с использованием моделей деформируемых диполей и оболочек. Т1 и Т2 — нижняя и верхняя поперечные акустические моды [55].

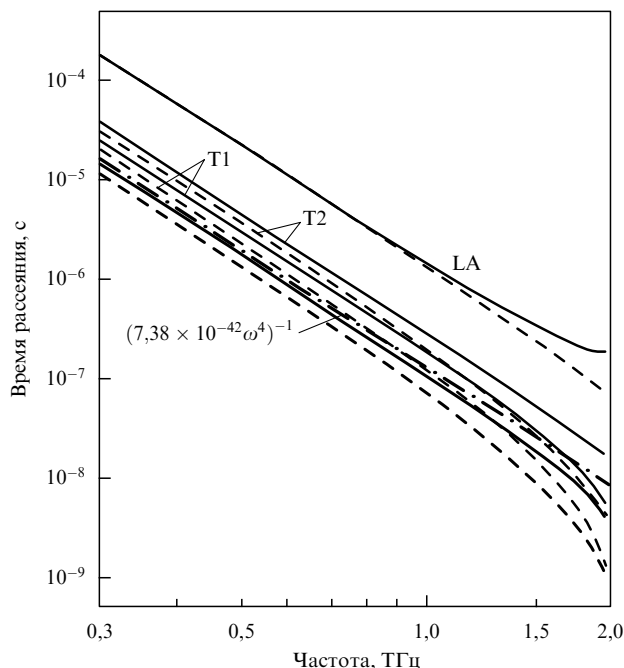


Рис. 7. Частотная зависимость времени релаксации τ_{iso} TA-фононов с вектором $\mathbf{q} \parallel [\zeta\zeta\zeta]$ в GaAs. Сплошные и штриховые линии — результаты, полученные соответственно с использованием моделей деформируемых диполей и оболочек. Линии Т1, Т2, LA показывают вклады во время релаксации от рассеяния в каждую акустическую ветвь. Штрих-пунктирная линия — экстраполяция низкочастотного участка, пропорциональная ω^{-4} [55].

изотопического рассеяния τ_{iso} в случае GaAs демонстрирует рис. 7.

В оболочечной модели [63–66] предполагается, что в узлах решетки находятся ионы с безынерционной заряженной оболочкой, связанные упругими силами. Принимается, что каждый ион взаимодействует как с соседними ионами, так и с их оболочками. Учитываются также парные взаимодействия между оболочками соседних ионов. В этой модели предлагаются конкретные механизмы для описания поляризуемости и взаимной деформируемости ионов. Существенно, что фактически рассматривается адиабатическое движение электронной плотности относительно атомов. В принципе в оболочечной модели учитывается многочастичное межйонное взаимодействие. В модели деформируемых диполей помимо короткодействующего некулоновского и дальнедействующего кулоновского взаимодействия детально учитывается поляризация решетки. При этом дипольный момент кристалла определяется тремя вкладами, которые возникают из-за перемещения равновесного заряда иона, воздействия на ион электрического поля решетки и деформации иона под действием сил кулоновского типа. По сравнению с моделью оболочек в модели деформируемых диполей принимается во внимание только часть короткодействующего взаимодействия. Обе эти модели широко использовались в 70-е годы. В последнее время в качестве феноменологической модели используется также модель зарядов на связях (см. раздел 2.2.3 и приложение).

Один из авторов обзора (А.П. Жернов) сталкивался с проблемой описания силовых параметров анизотропного двухатомного металла цинка [67, 68] при исполь-

зовании полной (знание $\omega(\mathbf{q}j)$ и $\mathbf{e}(k|\mathbf{q}j)$) и частичной (знание только $\omega(\mathbf{q}j)$) экспериментальной информации о фононном спектре. Конкретно анализировалась форма микроконтактных спектров электрон-фононного взаимодействия монокристаллов Zn в зависимости от ориентации микромостика относительно кристаллографических осей. По определению эти спектры существенным образом зависят также от векторов поляризации $\mathbf{e}(k|\mathbf{q}j)$ [69].

2.2.2 Методы когерентного потенциала и суперячеек.

Метод когерентного потенциала. Известно, что в теории решеток с примесями стандартные методы разложения матрицы рассеяния по концентрации рассеивающих центров неэффективны при больших концентрациях. Основная причина заключается в том, что конфигурационно усредненные выражения оказываются несимметричными относительно замены атома матрицы на атом примеси. Корректные соотношения можно получить в рамках метода *когерентного потенциала*. Этот метод представляет собой вариант теории среднего поля, аналогичный теории молекулярного поля в магнетизме или приближения хаотических фаз, используемых при описании межэлектронного кулоновского взаимодействия. Он изложен в ряде монографий и обзоров (см., например, [10, 40–42]).

Определим в приближении когерентного потенциала одночастичную гриновскую функцию с учетом многократного рассеяния. Ее массовый оператор находится самосогласованным образом из условия равенства нулю в среднем T -матрицы рассеяния из-за изотопического беспорядка. Существенно, что в рамках теории можно использовать диаграммную технику, которая позволяет лучше понять, какие процессы рассеяния приняты во внимание, а какие не учитываются.

Ограничимся простейшим случаем, когда предполагается независимость состояний на узле решетки от других узлов в эффективной среде. Это так называемое одноузельное приближение, и оно должно быть применимо к изотопическим сплавам, если можно пренебречь статической дисторсией решетки. Отметим, что эффективная среда описывается комплексными собственными значениями, мнимая часть которых характеризует время жизни одночастичных состояний.

В одноузельном приближении в моноатомной решетке массовый оператор определяется выражением в форме (см., например, [41])

$$P_{\text{CPA}}(\omega) = \tilde{P}(\omega) = \sum_i \frac{c_i \epsilon_i \omega^2}{1 - [\epsilon_i \omega^2 - \tilde{P}(\omega)] D(\omega)}, \quad (2.35)$$

где

$$D(\omega) = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{\omega^2 - \omega_c^2(l) - \tilde{P}(\omega)}, \quad \epsilon_i = 1 - \frac{M_i}{M_c}, \quad (2.36)$$

i — номер позиции атома, M_i — масса соответствующего изотопа. Обратим внимание на то, что в (2.35) и (2.36) учтены поправки на многократное заполнение узлов (т.е. исключена вероятность попадания двух и более разных изотопов в один узел). Посредством замены нулевой гриновской функции $D^{(0)}$ полной функцией D в (2.35) учитываются вложенные друг в друга одноузельные диаграммы.

Выражение для мнимой части функции Грина, в котором явно фигурируют сдвиг частоты и затухание фононной моды, имеет вид

$$\text{Im } D(l, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega^2 - \omega_c^2(l) - \tilde{P}(\omega)}, \quad (2.37)$$

при этом

$$\tilde{A}(\omega) = \frac{1}{2\omega} \text{Re } \tilde{P}(\omega), \quad \tilde{\gamma}(\omega) = \frac{1}{2\omega} \text{Im } \tilde{P}(\omega). \quad (2.38)$$

Отметим, что метод когерентного потенциала обобщен на случай многоузельного приближения (см., например, [70–72]). В таком приближении, в принципе, можно рассмотреть эффекты локального упорядочения в твердых растворах.

Метод суперячеек. В методе суперячеек кристалл разбивается на расширенные ячейки. Узлы расширенной ячейки содержат N_c^3 атомов, причем в ее элементарной ячейке N_c атомов. На основе такой эффективной ячейки строится динамическая матрица кристалла с использованием данных о силовых параметрах, описывающих межатомное взаимодействие. Собственные частоты и векторы получаются в результате диагонализации динамической матрицы суперячеек. При этом для получения спектра неупорядоченной системы нужно выполнить расчет для всех возможных в принципе примесных конфигураций в расширенной ячейке. Подобная процедура дает распределение числа фононных состояний при определенном векторе $\mathbf{q}$, т.е. мнимую часть функции Грина фононной моды $\mathbf{q}$.

Суть метода состоит в том, что при большом числе частиц спектр эффективно *самоусредняется*, т.е. распределение случайной величины по ансамблю для конкретной системы оказывается таким же, как по ансамблю с той же статистической структурой (см., например, [10, 46, 47, 73, 74]).

Влияние композиции изотопов на фононный спектр — простейший случай нарушения трансляционной инвариантности решетки из-за беспорядка. В случае изотопов беспорядок не влияет на межатомное взаимодействие, и оно может рассматриваться с высокой точностью в подходах, которые развиты для регулярных кристаллов. Необходимо учитывать только существование распределений атомов по массам в динамической матрице. Этот подход является точным в рамках гармонической теории.

Обратим внимание на то, что представления о сдвиге частот Δ_{iso} и затухании мод Γ_{iso} фигурируют в теории возмущений. Величины Δ_{iso} и Γ_{iso} представляют собой поправки к спектру. Они возникают из-за упругого фонон-фононного взаимодействия, обусловленного "массовыми" дефектами. В то же время в методе суперячеек "просто" диагонализуются динамическая матрица и возникающие фононные состояния имеют нулевую ширину. В такой ситуации сдвиг и уширение фононов возникают из-за разброса $3N_c$ собственных значений, полученных для каждого конкретного распределения изотопов. Иными словами, конечные ширины и сдвиги спектральных распределений здесь связаны с реализацией распределений дискретных состояний, которые усреднены по многочисленным распределениям изотопов.

Из трех подходов, используемых при описании изотопических эффектов в фононных спектрах кристаллов,

наиболее точным и последовательным является сугубо численный метод суперячеек. При качественном рассмотрении удобнее проводить конкретные расчеты в рамках теории возмущений. Заметим, что в условиях, когда параметр беспорядка $\xi^2 \ll 1$, все подходы дают количественно близкие результаты.

2.2.3. Фононы в кристаллах с ионно-ковалентной связью. В настоящее время активно развивается "первопринципная" теория фононных спектров в рамках метода функционала плотности. Здесь, во-первых, используется подход, который базируется на точных микроскопических выражениях для динамической матрицы силовых параметров (см. [75, 76] и обзор [77]). При этом проблема сводится к определению матрицы микроскопической электронной восприимчивости $\chi(\mathbf{q} + \mathbf{B}, \mathbf{q} + \mathbf{B}')$. Отметим, что исходные уравнения относятся к системе "голые ионы плюс все электроны". Но в конкретных расчетах вклад от основных электронов, вообще говоря, включается в энергию электронного взаимодействия. Плотность неоднородного газа $\rho(r)$ задается функцией распределения валентных электронов. Для прямого определения матрицы восприимчивости χ развиты методы диэлектрической экранировки и вариационного линейного отклика. При этом в методе диэлектрической экранировки непосредственно вычисляется статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{B}, \mathbf{q} + \mathbf{B}')$. А именно, решается уравнение типа уравнения Кона – Шэма с локальными псевдопотенциалами и находятся одноэлектронные собственные функции и значения энергии. В динамической матрице фигурирует фактор ε^{-1} , и основные сложности связаны с обращением матриц ε^{-1} большой размерности.

Отметим, что в кристаллах с ионно-ковалентной связью существует макроскопическое электрическое поле. В связи с наличием такого поля в теории используются эффективные заряды Борна Z_k^* . Эти заряды выражаются через недиагональные элементы матрицы ε^{-1} :

$$Z_k^* = -\frac{\Omega}{4\pi e^2} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{B}} \frac{\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{B})}{\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q})} \mathbf{q}(\mathbf{q} + \mathbf{B}) V_k(\mathbf{q} + \mathbf{B}). \quad (2.39)$$

Согласно известному акустическому правилу сумм [78] основное динамическое уравнение на собственные частоты и векторы поляризации имеет при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ три решения ($j = 1, 2, 3$) с частотами $\omega_j(\mathbf{q}) \rightarrow 0$. Можно показать, что правило удовлетворяется, если выполнено условие электронейтральности для элементарной ячейки вида $\sum_k Z_k^* = 0$. Таким образом, в соединениях с полярной связью учет недиагональных элементов матрицы ε^{-1} носит принципиальный характер, поскольку обеспечивает локальную электронейтральность соединения и существование акустических ветвей.

Что касается использования вариационной теории линейного отклика при определении электронного вклада в силовые параметры, то ситуация следующая. Во-первых, при вычислении производных от энергии по смещениям u эффективно используется методический прием, известный как теорема Геллмана – Фейнмана [79, 80] (теорема формулируется таким образом, что дифференцировать возможно, в принципе, по любому варьируемому параметру; в [81] дано обобщение теоремы на

случай производных третьего порядка). Затем непосредственно силовые параметры вычисляются в рамках теории возмущений [82, 83]. А именно, при достаточно малых смещениях u приращения собственной функции $\Delta\Psi_{nk}$ и энергии $\Delta\varepsilon_{nk}$, которые входят в одноэлектронное уравнение Кона – Шэма, линейно зависят от u . Оказывается, можно получить линейное дифференциальное уравнение относительно $\Delta\Psi_{nk}$ и приращения псевдопотенциала ΔV_{eff} . При этом величина ΔV_{eff} выражается через приращение электронной плотности $\Delta\rho$, т.е. $\Delta\Psi_{nk}$. Существенно, что в этих уравнениях фигурируют только занятые валентные состояния, а свободные для электронов состояния в явном виде отсутствуют. Теория была развита для случая, когда эффективный псевдопотенциал включает в себя сумму сохраняющих норму ионных псевдопотенциалов и волновая функция Ψ задается в виде разложения по плоским волнам (см. обзор [77]). Обратим внимание на то, что в [84] разработан модифицированный вариационный метод, в котором используется формализм МТ-орбиталей. Резюмируем сказанное. Вариационная теория линейного отклика позволяет рассчитывать частоты и векторы поляризации фононов для произвольных значений волновых векторов, не прибегая к обращению больших размеров матрицы диэлектрической проницаемости.

Развит и используется также прямой метод "вмороженных" фононов, когда в процессе вычислений непосредственно сравниваются энергии деформированной и равновесной систем. Существенно, что для деформированного кристалла (с замороженным нормальным колебанием $l = \{\mathbf{q}, j\}$) из-за понижения симметрии его эффективная элементарная ячейка оказывается по размеру много больше, чем ячейка равновесного кристалла. Прямая самосогласованная процедура расчета энергии возможна только для волновых векторов мод $\mathbf{q}$, соизмеримых с векторами обратной решетки (в симметричных направлениях [85–88]). Модификация метода посредством введения в теорию одноэлектронной редуцированной матрицы плотности (в рамках теории возмущений) позволила значительно упростить расчет [89]. Линейный отклик системы на внешнее воздействие определяется самосогласованным образом в результате решения системы уравнений, в которых фигурируют величины для равновесного кристалла с несмещенными ионами. При этом нет нужды в нахождении матрицы электронной восприимчивости χ . Возможны расчеты с нелокальными псевдопотенциалами. Подчеркнем, что метод вмороженных фононов позволяет анализировать вклады от различных микроскопических взаимодействий в формирование конкретных колебательных мод.

Подробно первопринципный метод расчета фононов в формализме матрицы микроскопической диэлектрической восприимчивости в рамках самосогласованной теории возмущений для линейного отклика применительно к ковалентным полупроводникам и полупроводникам типа соединений III – V групп со слабой степенью ионности изложен в работах [90, 91]. При этом анализируются не только фононные дисперсионные кривые, но и такие динамические параметры, как модули упругости, парциальные факторы Грюнайзена, коэффициенты теплового расширения и т.п. Отметим здесь и работу [92], в которой детально экспериментально (с использованием нейтронных данных) и теоретически исследовано поведение векторов поляризации для кремния. В соединениях

II–VI групп d-электроны катионов имеют энергии приблизительно на 10 эВ меньше, чем s-электроны. Такие d-электроны образуют слабо дисперсную зону с энергией выше, чем s-зона анионов. В результате этого d-электроны существенным образом влияют на формирование валентной зоны. Обобщение теории на случай подобных систем выполнено в [93]. Обратим еще внимание на работы, в которых изучались динамические свойства физически интересных и перспективных в плане технического использования материалов GaN [94], SiC [95] и CuCl [96].

Наряду с первопринципными расчетами при анализе фоновых спектров активно эксплуатируются феноменологические модели. К ним относятся модели жестких ионов, оболочечного типа (включая модели собственно оболочечную, перекрывающихся валентных оболочек и "дышащей" оболочки), деформируемых диполей (см., например, монографию [97], обзор [98] и работу обзорного типа [99]), а также зарядов на связях (ЗС). В приложении в рамках модели ЗС определена динамическая матрица для двухатомных соединений и дана сводка соответствующих значений параметров для многих полупроводниковых кристаллов. Шестипараметрическая модель ЗС и, вообще говоря, 14-параметрическая модель оболочек являются физически разумными, и вместе с тем они весьма удовлетворительно описывают частоты и векторы поляризации фоновых мод.

2.3. Оптические эксперименты по исследованию фоновых мод

В последние годы с использованием методов рамановского рассеяния и инфракрасного поглощения света проведены детальные исследования изотопических эффектов в спектрах фононов. Оптические измерения были выполнены в первую очередь для гомеоплярных кристаллов. При этом получены и проанализированы спектры для высококачественных монокристаллов алмаза во всей области изотопических составов от чистого ^{12}C до чистого ^{13}C [100–104], а также для изотопически обогащенных кристаллов германия и предельно изотопически "загрязненных" образцов $^{70}\text{Ge}_{0.5}^{76}\text{Ge}_{0.5}$ [105, 106]. Помимо того, исследованы $\alpha\text{-Sn}$ [107] и кремний [108]. Затем измерения проведены для фононов в двухатомных полупроводниках. Группой М. Кардоны (Штуттгарт) изучены соединения CuCl (использовались изотопы ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{35}Cl , ^{37}Cl) [109], GaN (^{14}N , ^{15}N) [110], ZnSe (^{64}Zn , ^{68}Zn , ^{76}Se , ^{80}Se) [111], SiC (^{28}Si , ^{30}Si) [112], GaP (^{69}Ga , ^{71}Ga) [113, 114], CuCl [109]. Обсудим основные результаты, которые получены оптическими методами.

2.3.1. Гомеоплярные кристаллы. Однофононные процессы. Кристаллы алмаза, кремния и германия обладают группой симметрии O_h^7 . Примитивная ячейка содержит два атома. Решетку можно рассматривать как состоящую из двух взаимно проникающих гранецентрированных кубических решеток, сдвинутых одна относительно другой в направлении диагонали куба. Смещения решеток равны четверти длины диагонали элементарного куба. При взаимодействии фотонов с фононами в случае неупругих однофононных процессов в них, как известно, могут участвовать только фононы с волновым вектором $\mathbf{q} \approx 0$.

Для рассматриваемых кристаллов группа симметрии точки Γ — центра зоны Бриллюэна совпадает с группой

направлений O_h . В случае комбинационного рассеяния света рассеяние фотонов происходит на флуктуациях электронной поляризуемости, индуцированной колебаниями атомов кристаллической решетки. В рамановских спектрах первого порядка оптически активной является мода с симметрией F_{2g} (рис. 8). Она трехкратно вырождена, и ее часто обозначают как $LTO(\Gamma)$. В процессах рассеяния с ее участием компоненты тензора поляризуемости $P_{xz}^{(1)}$, $P_{yz}^{(1)}$ отличны от нуля. Спектр комбинационного рассеяния первого порядка состоит из отдельных дельта-образных линий. Что касается инфракрасного рассеяния, то оптические моды $\mathbf{q} \approx 0$, соответствующие смещению двух одинаковых атомов, не создают электрический дипольный момент, параллельный вектору электрического поля фотона, вследствие чего свет не поглощается.

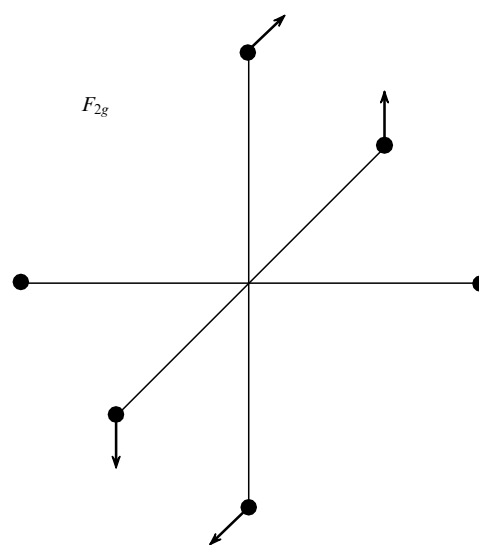


Рис. 8. Базисные векторы неприводимого представления F_{2g} в точке Γ — центре зоны Бриллюэна для LTO-фонона.

В приближении виртуального кристалла по определению частота LTO-моды в точке Γ $\omega_{LTO} \propto M_c^{-1/2}$. В моноизотопных образцах время жизни мод τ определяется фононным ангармоническим взаимодействием. При этом зависимость ангармонического затухания $\Gamma_a \sim \tau_a^{-1}$ фононов находится из следующих соображений. А именно, при $T = 0$ величина Γ_a пропорциональна квадрату параметра ангармонического взаимодействия ($\sim M_c^{-3/2}$) и плотности двухфононных состояний ($\sim M_c^{1/2}$), вследствие чего $\Gamma_a \sim M_c^{-1}$. В области $T \geq T_D/3$ из-за влияния температурной зависимости чисел заполнения ($\sim T/T_D$) оказывается, что $\Gamma_a \sim TM_c^{-1/2}$. Аналогичным образом зависит от массы и сдвиг фононных частот из-за ангармонизма [115] (см. также недавнюю работу [116]). При этом

$$\omega_{LTO}(M, T) = \begin{cases} aM^{-1/2} - bM^{-1}, & \text{если } T \ll T_D, \\ aM^{-1/2} - b_1 TM^{-1/2}, & \text{если } T > \frac{T_D}{3}. \end{cases}$$

В кристаллах, которые представляют собой смесь изотопов, нужно учитывать процессы упругого рассеяния фононов на изотопических примесях. Они приводят к

примесному сдвигу частоты Δ_{iso} и к дополнительному затуханию Γ_{iso} . Поскольку в теории имеется малый параметр ξ^2 , то удовлетворительное количественное описание экспериментов можно получить уже в борновском приближении теории возмущений. В этой ситуации Δ_{iso} и Γ_{iso} описываются соотношениями (2.32) и (2.33).

Расчеты с использованием методов когерентного потенциала и суперячеек дают близкие результаты. Учет упругого примесного рассеяния в образцах с изотопическим беспорядком должен приводить к отклонению от линейной зависимости для сдвига и затухания как функций средней массы M_c .

Обсудим экспериментальные результаты для С, Si, Ge и α -Sn. В первых работах, выполненных на германии [105, 107], как выяснилось позднее [106], уровень обработки поверхности образца и наличие на ней оксидной пленки не позволили получить достаточно надежных данных. Последующие эксперименты [106] привели к результатам, которые находятся в очень хорошем согласии с теорией (приближение когерентного потенциала, метод суперячеек), включая такой деликатный вопрос, как описание эффектов второго порядка по разности масс изотопов. Было найдено, что по сравнению с изотопически чистым кристаллом ^{70}Ge дополнительный сдвиг частоты Δ_{iso} оптического фонона в точке Γ составляет $0,34 \pm 0,04 \text{ см}^{-1}$ для германия природного изотопического состава и $1,06 \pm 0,04 \text{ см}^{-1}$ для искусственно максимально разупорядоченного состава, содержащего

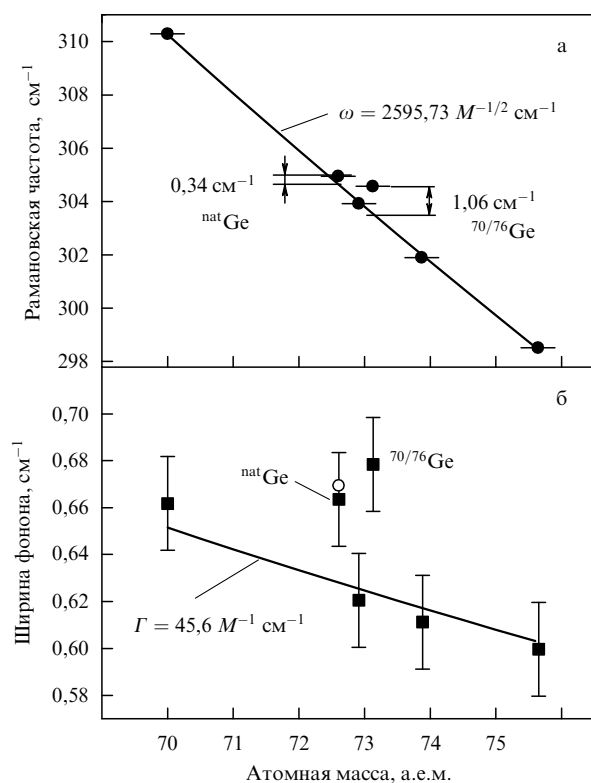


Рис. 9. Зависимость частоты (а) и ширины линии (б) оптического фонона от средней атомной массы для изотопически обогащенных и разупорядоченных образцов германия при температуре 10 К. Теоретическое значение ширины линии фонона для изотопически чистого германия с массой $M = 72,6$, полученные из "первых принципов" [118], отмечено кружком [107].

примерно 50 % ^{70}Ge и 50 % ^{76}Ge . Поскольку для германия в точке Γ плотность фононных состояний $\rho \approx 0$, то $\Gamma_{\text{iso}} \approx 0$. Аналогичным образом ведут себя сдвиг и затухание для Si [108] и α -Sn [107].

Экспериментальные результаты для зависимости рамановской частоты и затухания от средней массы для разных композиций изотопов в случаях Ge [106] и α -Sn [107] приведены на рис. 9 и 10. Фононные частоты изменяются как $aM^{-1/2}$. Слабые отклонения для изотопически чистых образцов связаны с ангармоническими эффектами. В образцах с изотопическим беспорядком отклонения существенно более выраженные. Из этих рисунков видно также, что изотопический беспорядок приводит к дополнительному затуханию фононов. При этом, как можно непосредственно убедиться, стандартный ангармонический сдвиг согласно эксперименту приблизительно на порядок больше, чем Γ_{iso} .

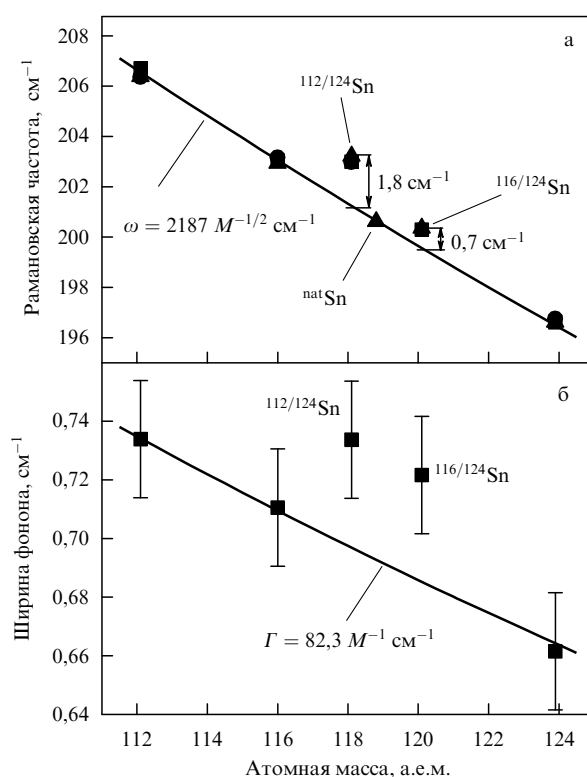


Рис. 10. Рамановская частота (а) и ширина линии (б) оптического фонона как функции средней атомной массы для пяти тонких пленок α -Sn с различным изотопическим составом при температуре $\sim 10 \text{ К}$. Сплошная линия на нижнем рисунке представляет ожидаемое ангармоническое поведение изотопически чистых образцов [108].

Случай алмаза составляет исключение. Для этого материала предельные оптические фононные частоты смещены относительно центра зоны Бриллюэна, так что плотность состояний в точке Γ отлична от нуля. Оказывается, что при переходе от состава $^{12}\text{C}_{0,35}^{13}\text{C}_{0,65}$ к природному составу величины перенормировок сдвига и затухания рамановской моды составляют $\Delta_{\text{iso}} \approx 2 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma_{\text{iso}} \approx 6 \text{ см}^{-1}$ [100, 101, 119–121]). На рисунке 11 приведены значения экспериментальных частот и ширины линий для ряда изотопических составов $^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x$, а также их теоретические значения, полученные в рамках метода суперячеек [48, 122].

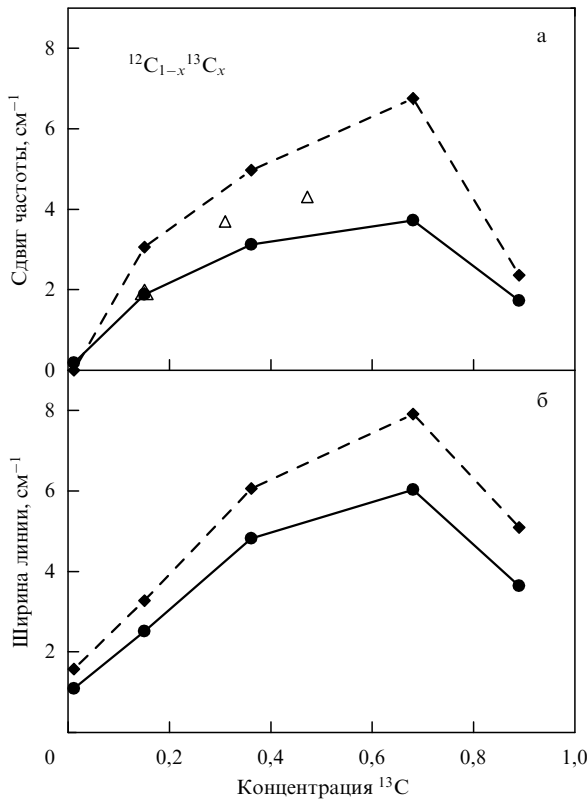


Рис. 11. Рамановский сдвиг (а) и ширина линии (б) в алмазе как функция концентрации изотопа ^{13}C . Экспериментальные данные взяты из работ [100] (◆) и [123] (Δ). Сплошные линии, проведенные через кружки, представляют теоретические результаты, полученные в работе [48].

Отметим еще работы [104, 124], в которых исследовалось рамановское рассеяние света алмазом и германием с разной композицией изотопов при высоком давлении соответственно до 14 и 10 ГПа. Полученные результаты свидетельствуют об определенном различии межатомных сил в алмазе и германии. При этом было обнаружено, что в случае алмаза отношение частот $\omega(^{12}\text{C})/\omega(^{13}\text{C})$ при росте давления начинает отклоняться от классического значения $[M(^{12}\text{C})/M(^{13}\text{C})]^{-1/2}$, уменьшаясь на несколько процентов по сравнению с величиной отношения при $P = 0$. Авторы высказывают предположение, что это отклонение связано с проявлением сил кулоновского типа. В случае германия зависимость $\omega(P)$ для изотопически чистых образцов описывается единой кривой $\omega M_c^{1/2}$. В то же время для природного германия из-за изотопического беспорядка соответствующая кривая не совпадает с кривой $\omega M_c^{1/2}$.

Двухфононные процессы. Фононы могут также поглощаться и рассеиваться посредством двухфононных процессов, при этом их суммарный импульс $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \approx 0$. В такой ситуации либо рождаются два фонона с одинаковыми, но противоположно направленными волновыми векторами, либо один фонон рождается, а другой уничтожается. Этот механизм связан с членами типа $P^{(2)}$ поляризуемости кристалла, которые пропорциональны второй степени координат мод. В случае инфракрасного рассеяния двухфононные процессы также формируют непрерывные спектры второго порядка. При этом первый фонон искажает распределение зарядов

соседних атомов и индуцирует появление электрического заряда, а второй фонон смещает заряд, так что возникает электрический дипольный момент.

Знание особенностей поведения частот фононных мод, а также их конкретных значений позволяет определить плотность двухфононных комбинационных состояний

$$\rho_2(\omega) = \sum_{j1j2} \int \frac{d\sigma_{j1j2}}{\nabla[\omega(\mathbf{q}j1) + \omega(\mathbf{q}j2)]}, \quad (2.40)$$

где соотношение $\omega(\mathbf{q}j1) + \omega(\mathbf{q}j2) = \text{const}$ задает в $\mathbf{q}$ -пространстве элемент поверхности $d\sigma_{j1j2}$. Существенно, что распределение $\rho_2(\omega)$ обладает аналитическими сингулярностями (пиками и точками перегибов). Эти критические точки определяются из условия

$$\nabla[\omega(\mathbf{q}j1) + \omega(\mathbf{q}j2)] = 0.$$

Критические точки делятся на три группы:

1. $\nabla[\omega(\mathbf{q}j1)] = \nabla[\omega(\mathbf{q}j2)] = 0$. Это хорошо изученные сингулярности ван-хововского типа для отдельных ветвей фононов.

2. $\nabla[2\omega(\mathbf{q}j1)] = 0$. Такому условию удовлетворяют высокосимметричные точки типа Γ , X , W , L .

3. $\nabla[\omega(\mathbf{q}j1)] = -\nabla[\omega(\mathbf{q}j2)] \neq 0$. Подобное условие выполняется для кристаллов типа алмаза в направлении Σ .

При анализе спектров необходимо учитывать правила отбора, которые уменьшают числа реализуемых обертонов (обе моды имеют одинаковый тип симметрии) и составных тонов (типы симметрии мод разные). Так, в случае рамановского рассеяния поляризуемость характеризуется симметричным тензором второго ранга, который преобразуется по представлению $[F_{1u}]^{(2)}$. Имеем разложение вида

$$[F_{1u}]^{(2)} = A_{1g} + E_g + F_{2g},$$

которое определяет активные моды. В случае инфракрасного поглощения вектор электрического дипольного момента обладает симметрией F_{1u} . Соответствующие активные моды найдем, разлагая представления $[\Gamma_n]^2$ (случай обертонов) и $\Gamma_n \otimes \Gamma_n$ (составные тона) на неприводимые состояния. Заметим, что для инфракрасного рассеяния все обертоны запрещены.

В работе [125] (см. также [103]) детально экспериментально исследованы рамановские и инфракрасные спектры второго порядка для высококачественных образцов алмаза с природным изотопическим составом и с составом, обогащенным по изотопу ^{13}C (1,3 % ^{12}C и 98,7 % ^{13}C). Соответствующие графики приведены на рис. 12 и 13. Интересно, что спектры для ^{13}C и $^{13}\text{C}^{\text{nat}}$ практически совпадают до мельчайших деталей, если частоты масштабировать посредством их средних масс, как $M_c^{-1/2}$, в соответствии с приближением виртуального кристалла. В рассматриваемой ситуации квадратичные по разности масс изотопов эффекты оказываются весьма малыми по сравнению с линейным эффектом. Авторы работы [125] на основе теории представлений определили реализуемые типы активных мод для различных критических точек и получили очень хорошее совпадение расчетных частот как акустических, так и оптических мод с экспериментальными (см. помеченные числами точки на рис. 12, 13 и табл. 2). Соответствующие значения близки к полученным методом нейтронной

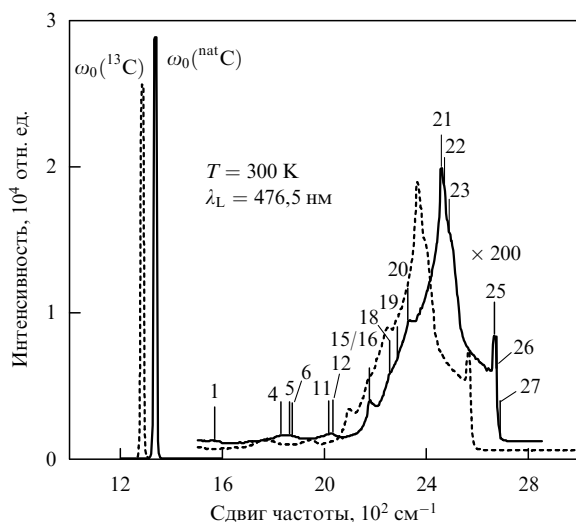


Рис. 12. Рамановский спектр природного алмаза (98,9 % ^{12}C) (сплошная линия) и алмаза, обогащенного до 98,7 % по изотопу ^{13}C (штриховая линия). Представлены доминантная линия F_{2g} первого порядка, активная в рамановском спектре, и значительно более слабые квазинепрерывные многофононные особенности. Двухфононные особенности отмечены числами в соответствии с табл. 2 [103, 125].

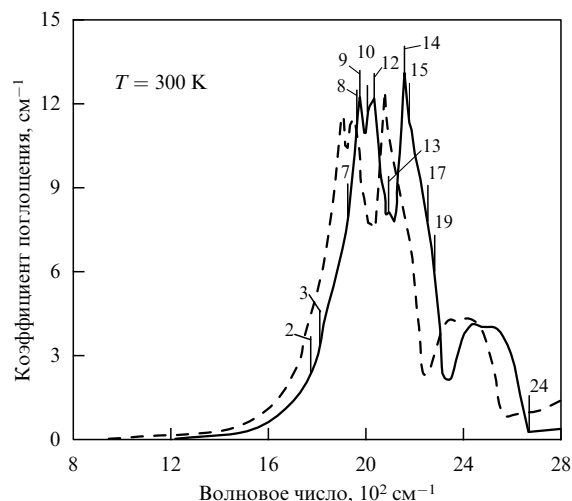


Рис. 13. Многофононные особенности природного алмаза (сплошная линия) и алмаза ^{13}C (штриховая линия) в инфракрасном спектре поглощения (линия первого порядка отсутствует). Двухфононные особенности отмечены числами в соответствии с табл. 2 [103, 125]. Мода $F_{2g}(q \approx 0)$ неактивна в ИК-спектре.

спектроскопии. Точность оптических данных, вообще говоря, на порядок выше, чем в случае нейтронной

спектроскопии. Заметим, что знание частот акустических мод позволило определить значения упругих модулей и их зависимость от изотопического состава (см. детали в [103]).

Таблица 2. Фононные комбинации и обертоны для критических точек зоны Бриллюэна в алмазе

Номер	$q, 2\pi/a$	Соответствие	Активность				$\omega, \text{см}^{-1}$	
			рамановский спектр			ИК-спектр	эксперимент	теория [125]
			$\Gamma(1+)$	$\Gamma(12+)$	$\Gamma(25+)$	$\Gamma(15-)$		
1	(1, 0, 0)	$[X^{(3)}(\text{TA})]^{(2)}$	1	1	1	0	1569	1572
2	(1/2, 1/2, 1/2)	$L^{(3-)}(\text{TO}) \otimes L^{(3+)}(\text{TA})$	0	0	0	2	1780	1780
3	(1/2, 1/2, 1/2)	$L^{(3+)}(\text{TA}) \otimes L^{(2-)}(\text{LO})$	0	0	0	1	1817	1817
4	(1, 1/2, 0)	$[W^{(2)}(\text{TA})]^{(2)}$	1	1	1	0	1829	1830
5	$\sim 0,78 \times (1, 1, 0)$	$\Sigma^{(2)}(\text{O}) \otimes \Sigma^{(4)}(\text{A})$	0	0	1	1	1863	1863
6	(1, 0, 0)	$X^{(3)}(\text{TA}) \otimes X^{(4)}(\text{TO})$	0	1	0	1	1874	1874
7	(1, 1/2, 0)	$W^{(1)}(\text{TO}) \otimes W^{(2)}(\text{TA})$	0	1	2	2	1927	1927
8	(1, 0, 0)	$X^{(1)}(\text{L}) \otimes X^{(3)}(\text{TA})$	0	0	1	1	1959	1956
9	$\sim 0,75 \times (1, 1, 0)$	$\Sigma^{(1)}(\text{A}) \otimes \Sigma^{(3)}(\text{A})$	0	0	1	1	1977	1977
10	$\sim 0,84 \times (1, 1, 0)$	$\Sigma^{(1)}(\text{O}) \otimes \Sigma^{(4)}(\text{A})$	0	1	0	1	2007	2007
11	(1/2, 1/2, 1/2)	$[L^{(1+)}(\text{LA})]^{(2)}$	1	0	1	0	2017	2018
12	$\sim 0,70 \times (1, 1, 0)$	$\Sigma^{(3)}(\text{O}) \otimes \Sigma^{(3)}(\text{A})$	1	1	1	1	2034	2034
13	$\sim 0,70 \times (1, 1, 0)$	$\Sigma^{(2)}(\text{O}) \otimes \Sigma^{(3)}(\text{A})$	0	1	0	1	2095	2096
14	$\sim 0,75 \times (1, 1, 0)$	$\Sigma^{(2)}(\text{O}) \otimes \Sigma^{(3)}(\text{O})$	0	1	0	1	2158	2157
15	(1, 1/2, 0)	$W^{(1)}(\text{TO}) \otimes W^{(2)}(\text{L})$	0	1	2	2	2176	2176
16	(1, 0, 0)	$[X^{(4)}(\text{TO})]^{(2)}$	1	1	1	0	2176	2176
17	(1/2, 1/2, 1/2)	$L^{(2-)}(\text{LO}) \otimes L^{(1+)}(\text{LA})$	0	0	0	1	2254	2254
18	(1, 0, 0)	$X^{(1)}(\text{L}) \otimes X^{(4)}(\text{TO})$	0	0	1	1	2256	2258
19	$\sim 0,73 \times (1, 1, 0)$	$\Sigma^{(1)}(\text{O}) \otimes \Sigma^{(3)}(\text{O})$	0	0	1	1	2286	2287
20	(1, 1/2, 0)	$[W^{(2)}(\text{L})]^{(2)}$	1	1	1	0	2328	2328
21	$\sim 0,50 \times (1, 1, 0)$	$[\Sigma^{(1)}(\text{O})]^{(2)}$	1	1	1	0	2460	2460
22	$\sim 0,70 \times (1, 1, 0)$	$[\Sigma^{(1)}(\text{O})]^{(2)}$	1	1	1	0	2472	2472
23	(1/2, 1/2, 1/2)	$[L^{(2-)}(\text{LO})]^{(2)}$	1	0	1	0	2490	2490
24	(0, 0, 0)	—	ВЧ-предел ИК-активных комбинаций				2665	2664,8
25	—	—	Обертоны, связанные с наивысшей оптической ветвью				2667	—
26	—	—					2676	—
27	—	—					2690	—

2.3.2. Двухатомные полупроводники. Рамановские спектры первого порядка. Рамановские спектры первого порядка для двухатомного GaN, имеющего структуру вюрцита, были получены в работе [110].

Измерения проводились на образцах со следующими изотопическими составами: Ga^{15}N , $^{\text{nat}}\text{Ga}^{14}\text{N}_{0,5}^{15}\text{N}_{0,5}$, Ga^{14}N . Исследовались колебательные моды LO и TO. Для GaN зона Бриллюэна представляет собой шестигранную призму. Представления группы волнового вектора в точке Γ совпадают с представлениями точечной группы C_{6v} . Оптически активными являются моды с симметрией A_1 , E_1 , $2E_2$ (рис. 14). В случае полярных мод A_1 , E_1 оба атома (галлия и азота) движутся в одном направлении. Подобное движение можно описать с использованием эффективной приведенной массы $\mu^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}$. Для неполярной моды E_2 те же атомы движутся в антипараллельных направлениях. Соответствующие две моды представляют собою некоторую смесь колебаний Ga и N.

В гармоническом приближении две моды с симметрией E_2 можно феноменологически описать следующим образом.

Рассмотрим движение двух связанных осцилляторов с массами M_1 и M_2 . Имеем

$$M_1 \ddot{X}_1(t) = -K_1 X_1(t) - K_{12} X_2(t), \quad (2.41a)$$

$$M_2 \ddot{X}_2(t) = -K_2 X_2(t) - K_{21} X_1(t). \quad (2.41б)$$

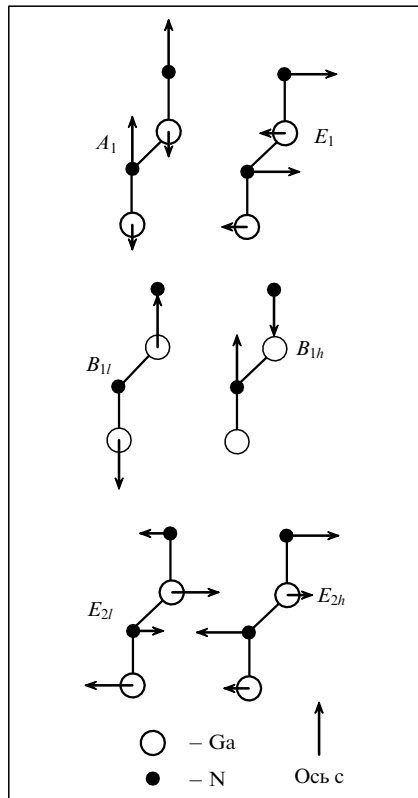


Рис. 14. Собственные векторы неприводимых представлений, реализующихся в точке Γ для оптических фононов в GaN. Представления B_{1l} (E_{2l}) и B_{1h} (E_{2h}) относятся к низко- и высокочастотным модам B_1 (E_2) [111].

Здесь K — матрица силовых параметров. В стандартном подходе, когда $X_j(t) = X_j \exp(i\omega t)$, вместо (2.41) в операторной форме имеем

$$KX = \lambda X, \quad \lambda = \omega^2. \quad (2.42)$$

При этом собственные частоты определяются как

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2} (\Omega_1^2 + \Omega_2^2) \pm \sqrt{(\Omega_1^2 - \Omega_2^2)^2 + \frac{4K_{12}^2}{M_1 M_2}}, \quad (2.43)$$

где

$$\Omega_1^2 = \frac{K_1}{M_1}, \quad \Omega_2^2 = \frac{K_2}{M_2}. \quad (2.44)$$

Введем еще в рассмотрение ортонормированные собственные векторы. Для этого следует перейти от матричного уравнения (2.42) к уравнению в форме

$$M^{1/2} K M^{-1/2} \times M^{1/2} X = \lambda M^{1/2} X. \quad (2.45)$$

Отметим, что помимо уравнений (2.41)–(2.45) в нашем распоряжении есть еще соотношения (2.8), которые связывают изотопический сдвиг частот с квадратом модуля соответствующего вектора поляризации.

В [110] с использованием экспериментальных данных были определены в указанном подходе элементы матрицы силовых параметров и затем найдены собственные векторы. При этом оказалось, что атом галлия движется практически целиком в низкочастотной моде, а атом азота — в высокочастотной моде. Кроме того, в [110] сообщается о результатах микроскопических расчетов на основе теории функционала плотности. Оказалось, что теория с хорошей точностью описывает наблюдаемые значения частот и одновременно векторов поляризации.

В [112] получены рамановские спектры для нескольких политипов карбида кремния SiC (3C, 6H, 15R), представляющих собой естественные сверхрешетки с двумя разными изотопическими составами по кремнию (состав по углероду всегда был одним и тем же, а именно природным). В одном случае образец содержал кремний природного изотопического состава, а в другом образце использовался высокообогащенный ^{30}Si (5,0 % ^{28}Si , 1,3 % ^{29}Si , 93,7 % ^{30}Si). Спектры для политипов 6H и 15R позволяют восстановить дисперсионные кривые для продольных и поперечных оптических и акустических мод в направлении Γ – L . Знание экспериментальных частот для двух составов позволило в рамках той же модели, которая использовалась для GaN, с учетом соотношения (2.42) определить векторы поляризации. При этом дополнительно использовались следующие условия на фазы акустических мод:

$$e_C = e(C) \exp[i\Phi(C)], \quad e_{\text{Si}} = \sqrt{1 - e^2(C)} = e(\text{Si}). \quad (2.46)$$

Векторы поляризации для оптических мод получаются заменой $\Phi \rightarrow \Phi + \pi$, $e(C) \rightarrow e(\text{Si})$ ($e = M^{1/2} X$). Авторы сравнили свои результаты с данными расчетов для частот и векторов поляризации, которые были выполнены в модели зарядов на связях. Согласие между теорией и экспериментом в этом случае можно рассматривать как обоюдное достижение.

Недавно в работе [126] в исследованиях рамановских спектров для двух политипов SiC (6H и 15R) с разными изотопическими составами по углероду было экспериментально показано, что изотопическое уширение фононных мод Γ_{iso} пропорционально плотности фононных состояний $\rho(\omega)$ (см. формулу (2.30)). Это линейное соотношение наблюдалось в диапазоне значений, отличающихся на порядок величины. Абсолютная величина вектора поляризации $|\mathbf{e}(\mathbf{C})|$ для углеродной подрешетки, определенная из коэффициента пропорциональности, хорошо согласуется с экспериментальными результатами работы [112] и с теоретическими данными [95], полученными из первых принципов.

Аномальные рамановские спектры для ТО-фононов. Ферми-резонанс. В работах [113, 114] проведено исследование аномальной формы рамановского спектра первого порядка, который наблюдается для поперечного оптического фонона в случае кристаллов GaP. Изучалась форма линий спектров для образцов с составами ^{71}GaP , $^{69}\text{Ga}_{0,4}^{71}\text{Ga}_{0,6}\text{P}$, $^{69}\text{Ga}_{0,6}^{71}\text{Ga}_{0,4}\text{P}$ и ^{69}GaP .

В случае образца с природным изотопическим составом наблюдался асимметричный уширенный пик. Это уширение связано с процессами, обусловленными кубическим ангармонизмом. При этом из-за ангармонического взаимодействия оптический ТО(Γ)-фонон с частотой ω_0 распадается на продольные и поперечные акустические фононы, так что затухание $\Gamma(\omega)$ равно произведению квадрата модуля ангармонической константы $|V_3|^2$ на плотность соответствующих двухфононных состояний $\rho_2(\omega)$:

$$\Gamma(\omega) = |V_3|^2 \rho_2(\omega). \quad (2.47)$$

При этом сдвиг линии описывается формулой

$$\tilde{\Delta}(\omega) = \frac{2}{\pi} |V_3|^2 \int_0^{\omega_m} d\omega' \frac{\omega' \rho_2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2}. \quad (2.48)$$

Конкретные расчеты показывают, что плотность двухфононных состояний представляет собой слабодисперсионную кривую с особенностью ван-хововского типа ω_k на верхней границе акустического спектра. Характерная частота оптического фонона ω_{TO} близка к ω_k , вследствие чего и появляется излом в низкочастотной части рамановского спектра (слева от максимума). При варьировании изотопического состава частоты меняются следующим образом: $\omega_{\text{TO}} \sim \mu_{\text{GaP}}^{-1/2}$ и $\omega_k \sim M_{\text{Ga}}^{-1/2}$ (по определению $\mu_{\text{GaP}}^{-1} = M_{\text{Ga}}^{-1} + M_{\text{P}}^{-1}$). Подобное поведение частот ω_k объясняется тем, что в акустических модах в первом приближении движутся атомы галлия. В случае моды ТО активны атомы Ga и P. По причине сказанного на частотной шкале изменяется взаимное расположение частот ω_{TO} и ω_k , что и приводит к изменению формы асимметрии пика (рис. 15, 16).

Заметим, что при анализе спектров для ангармонической константы полагалось выполненным соотношение вида [116]

$$|V_3|^2 \propto \mu_{\text{GaP}}^{-1/2} M_{\text{Ga}}^{-1/2} M_{\text{P}}^{-1/2}. \quad (2.49)$$

В [109] анализировалось соединение со структурой цинковой обманки. Образцы готовились из изотопов ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{35}Cl , ^{37}Cl . Измерения выполнялись при температуре 2 К. Заметим, что рассматриваемый мате-

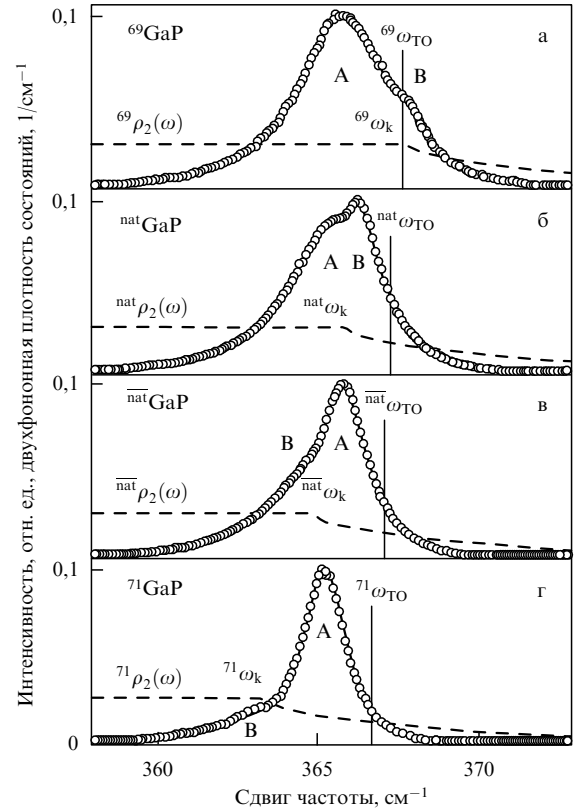


Рис. 15. Рамановские спектры ТО-фонона в ^{69}GaP (а), $^{\text{nat}}\text{GaP}$ [$^{69}\text{Ga}_{0,6}^{71}\text{Ga}_{0,4}\text{P}$] (б), $^{\text{nat}}\text{GaP}$ [$^{69}\text{Ga}_{0,4}^{71}\text{Ga}_{0,6}\text{P}$] (в) и ^{71}GaP (г) при $T = 6$ К. Сплошные линии — результат подгонки экспериментальных данных, штриховые — плотность двухфононных состояний, вертикальные линии — пики гармонических ТО-фононов до перенормировки [114].

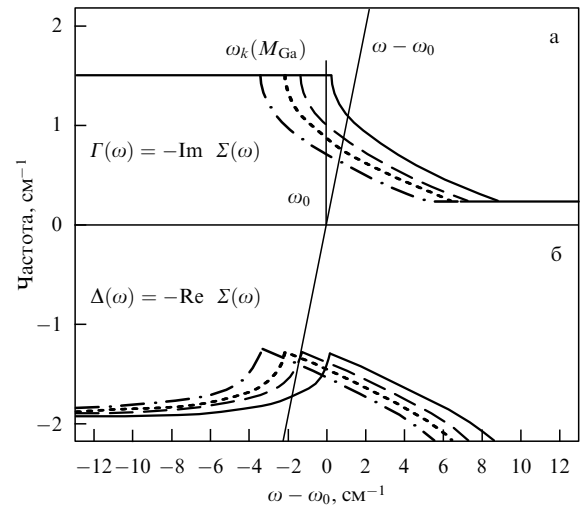


Рис. 16. Ангармоническое затухание (а) и сдвиг (б) ТО-фонона в GaP: сплошные линии — ^{69}GaP , штриховые — $^{\text{nat}}\text{GaP}$, пунктирные — $^{\text{nat}}\text{GaP}$, штрих-пунктирные — ^{71}GaP . Гармонический фонон отмечен вертикальной линией, и его частота использована в качестве начала отсчета ($\omega_0 = 367,5 \pm 0,5$ см $^{-1}$) [114].

риал близок к фазовому переходу. Параметр ангармонизма здесь сравнительно большой. В рамановском спектре наблюдались пики, связанные с продольным и

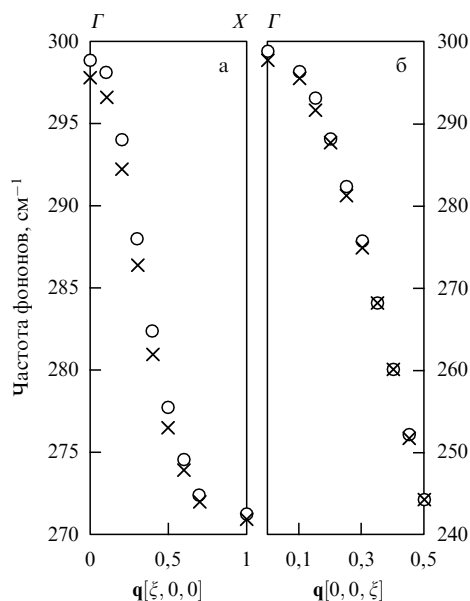


Рис. 19. Частоты фононов, измеренные методом неупругого рассеяния нейтронов при комнатной температуре для ^{70}Ge (x) и $^{70/76}\text{Ge}$ (o). Данные для ^{70}Ge (x) уменьшены в 1,0227 раза, с тем чтобы учесть тривиальную массовую зависимость: а — $\Delta_5(\text{O})$, б — $\Sigma_3(\text{O})$ [73].

пропорциональных фактору ξ^2 . Заметим, что фононные частоты ω порядка 300 cm^{-1} и инструментальная ширина составляла около 13 cm^{-1} . Экспериментальные значения Δ_{iso} и Γ_{iso} , которые находятся как разность величин для $^{70}\text{Ge}_{0,5}^{76}\text{Ge}_{0,5}$ и ^{70}Ge , порядка $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$. Частоты для изотопического сплава определялись с использованием данных для изотопически чистого кристалла ^{70}Ge . При этом, согласно теоретическим оценкам для акустических мод, значения обсуждаемых параметров на порядок меньше. Соответствующие значения ω , Δ_{iso} и Γ_{iso} приведены в табл. 3.

Конкретный анализ был выполнен в рамках методов когерентного потенциала и суперячеек, при использовании которых получаются близкие результаты. На рисунке 20 приведены экспериментальные и теоретиче-

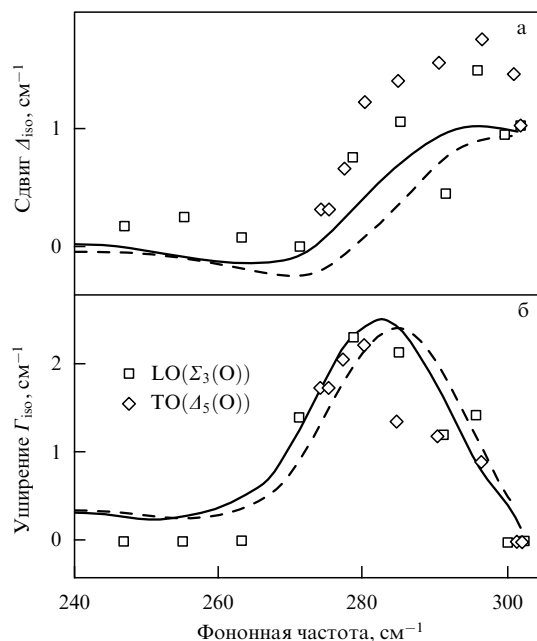


Рис. 20. Сдвиг (а) и уширение (б) фононов в германии из-за изотопического беспорядка. Сплошная линия — результаты расчетов, полученные методом суперячеек, а штриховая линия — методом когерентного потенциала. Расчеты проведены для случая изотопически разупорядоченного сплава, имевшего параметр беспорядка $\xi^2 = 1,52 \times 10^{-3}$, как у реального образца. Экспериментальные ошибки в Δ и Γ меньше $0,4 \text{ cm}^{-1}$ [73].

ские данные для Δ_{iso} и Γ_{iso} . В целом имеет место хорошее количественное согласие между теорией и экспериментом для параметра Γ_{iso} . Вместе с тем налицо некоторое систематическое расхождение для сдвига частот. Авторы работы [73] высказывают следующее предположение. В германии, у которого на первой координационной сфере всего четыре соседа, возможно возникновение специфических эффектов ближнего порядка. А именно, легкие (и тяжелые) по массе атомы окружены преимущественно легкими (и тяжелыми) атомами. Взаимодействие носит в значительной степени короткодействующий характер, вследствие чего реальные значения частот колебательных мод в изотопическом сплаве могут отклоняться от теоретических значений, полученных в предположении хаотического распределения атомов по узлам решетки.

3. Статические смещения атомов решетки около изотопических примесей

Колебания атомов дают определенный вклад в энергию связи и, как хорошо известно, влияют на статическую конфигурацию атомов решетки. При наличии в узлах решетки изотопов разных сортов атомы должны смещаться из равновесных положений, характерных для идеального кристалла (химически чистого и содержащего изотопы одного сорта), в результате чего около примесей-изотопов возникают поля статических смещений $\{\epsilon_n\}$. Возникающий динамический беспорядок описывается корреляционной функцией

$$K_{n_1 n_2}^{\alpha\beta}(t=0) = \langle u_{n_1}^{\alpha} u_{n_2}^{\beta} \rangle, \quad (3.1)$$

Таблица 3. Значения частот фононных мод ω , изотопических перенормировок частот Δ_{iso} и фононных ширин Γ_{iso} для кристалла $^{70}\text{Ge}_{0,5}^{76}\text{Ge}_{0,5}$ [73]

$q = (q_x; q_y; q_z)$	ω, cm^{-1}	$\Delta(\Sigma_3(\text{O})), \text{cm}^{-1}$	$\Gamma(\Sigma_3(\text{O})), \text{cm}^{-1}$
(0,50;0,50;0)	244,1	0,18	0
(0,40;0,40;0)	260,2	0,18	0
(0,45;0,35;0)	268,2	0,01	1,41
(0,30;0,30;0)	275	0,77	2,34
(0,25;0,25;0)	281,3	1,07	2,14
(1,15;0,15;0)	291,6	1,51	1,44
(0,10;0,10;0)	295,5	0,96	0
$q = (q_x; q_y; q_z)$	ω, cm^{-1}	$\Delta(\Delta_5(\text{O})), \text{cm}^{-1}$	$\Gamma(\Delta_5(\text{O})), \text{cm}^{-1}$
(1,0;0;0)	270,9	0,32	1,73
(0,7;0;0)	272,0	0,31	1,73
(0,6;0;0)	273,9	0,66	2,05
(0,5;0;0)	276,5	1,23	2,22
(0,4;0;0)	280,9	1,41	1,36
(0,3;0;0)	286,4	1,56	1,19
(0,2;0;0)	292,2	1,77	0,91
(0,1;0;0)	296,6	1,47	0

собранный на операторах динамических атомных смещений. Отметим, что в области температур, где справедлива классическая статистика, коррелятор $K_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta}(t=0)$ не зависит от массы и поля смещений исчезают.

В этом разделе представлены теоретические результаты для статических смещений, полученные в микроскопическом подходе. Найдено также асимптотическое представление для $\{\zeta_{\mathbf{n}}\}$ в пределе, когда $|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}|$ много больше межатомного расстояния a . Обсуждаются экспериментальные результаты по ЯМР, в которых исследовалось влияние изотопического состава на форму линии спектра.

Впервые проблема статических смещений атомов кристаллической решетки в изотопически разупорядоченных растворах была сформулирована при исследовании кинетических свойств квантовых кристаллов, а именно при изучении влияния примесей ^3He на теплопроводность твердого ^4He [127–129]. В самое последнее время вопрос о статических смещениях в изотопически разупорядоченных кристаллах стал обсуждаться применительно к металлам [130] и полупроводникам [131, 132].

3.1. Динамическая разупорядоченность и статические околопримесные смещения

Рассмотрим кристаллическую решетку с изолированными изотопическими примесями. Предположим простоты ради, что

$$M_{\mathbf{n}} = M_0 + \Delta M \delta_{\mathbf{n},0}, \quad \Delta M = M_1 - M_0. \quad (3.2)$$

Здесь M_0 — масса атома регулярной матрицы, M_1 — масса изотопической примеси. Начало координат совпадает с примесным изотопом в его равновесном положении.

Полная энергия E зависит от координат атомов $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$. В кристалле с примесями атомы смещаются из своих равновесных положений $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}$ в идеальной решетке, причем

$$\mathbf{R}_{\mathbf{n}} = \mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)} + \zeta_{\mathbf{n}} + \mathbf{u}_{\mathbf{n}}, \quad (3.3)$$

где $\zeta_{\mathbf{n}}$ — вектор статических, а $\mathbf{u}_{\mathbf{n}}$ — вектор динамических смещений.

Принимая во внимание, что смещения малы по сравнению с межатомными расстояниями, разложим структурно-зависающую часть энергии в ряд по $\mathbf{u}_{\mathbf{n}}$ и $\zeta_{\mathbf{n}}$ относительно $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}$. Определим релаксационную энергию E_r , связанную с околопримесными статическими смещениями атомов. Будем удерживать члены первого и второго порядков по $\zeta_{\mathbf{n}}$. В символической форме для энергии E_r имеем

$$E_r = F\zeta + \frac{1}{2} \Phi_2 \zeta^2. \quad (3.4)$$

Фигурирующая в выражении (3.4) эффективная сила F , действующая на атомы матрицы со стороны примесного изотопа и приводящая к смещениям, представляется в следующем виде:

$$F_{\mathbf{n}}^{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2} \Phi_{3,\mathbf{n}\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta\gamma} \Delta K_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\beta\gamma}. \quad (3.5)$$

Величина ΔK , характеризующая динамическую разупорядоченность, определяется как разность K -коррелято-

ров для решеток с изотопической примесью и регулярной:

$$\Delta K_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta} = K_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta}(\Delta M \neq 0) - K_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta}(\Delta M = 0). \quad (3.6)$$

В формулах (3.4)–(3.6) силовые параметры второго и третьего порядков Φ_2 и Φ_3 , а также K -коррелятор заданы относительно равновесных положений атомов в идеальной решетке.

Из условия равенства нулю действующих на атом сил $\partial E_r / \partial \zeta_{\mathbf{n}} = 0$ получаем систему уравнений для ζ :

$$F + \Phi_2 \zeta = 0. \quad (3.7)$$

Отсюда находим в координатном представлении, что

$$\zeta_{\mathbf{n}}^{\alpha} = -\bar{D}_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\alpha\beta} F_{\mathbf{n}'}^{\beta}, \quad \bar{D} = (\Phi_2)^{-1}. \quad (3.8)$$

При этом релаксационная энергия оказывается равной $E_r = F\zeta/2$.

Получим явное выражение для коррелятора K , определяющего эффективную силу F . Во-первых, примем во внимание стандартное соотношение, которое связывает коррелятор $\langle u_{\mathbf{n}}(t) u_{\mathbf{n}'}(0) \rangle$ и гриновскую одночастичную функцию D . Имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) K_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta}(t) = \frac{2\text{Im} D_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta}(\omega - i\delta)}{1 - \exp(-\omega/T)}. \quad (3.9)$$

Учтем, что функция Грина D удовлетворяет приближенному соотношению вида (см. уравнение (2.22))

$$D_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\alpha\beta}(\omega) \approx D_{0,\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\alpha\beta}(\omega) + \omega^2 \sum_{\mathbf{n}_1} D_{0,\mathbf{n}\mathbf{n}_1}^{\alpha\gamma}(\omega) (M_0 - M_{\mathbf{n}_1}) D_{0,\mathbf{n}_1\mathbf{n}'}^{\gamma\beta}(\omega). \quad (3.10)$$

С использованием (3.9) и (3.10) в случае изолированной примеси получаем

$$\begin{aligned} \Delta K_{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha\beta}(t=0) &\approx \\ &\approx -\frac{2\Delta M}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\omega^2}{1 - \exp(-\omega/T)} \text{Im} [D_{0,\mathbf{n}_1\mathbf{0}}^{\alpha\gamma}(\omega) D_{0,\mathbf{0}\mathbf{n}_2}^{\gamma\beta}(\omega)], \end{aligned} \quad (3.11)$$

где "нулевая" гриновская функция D_0 идеальной решетки представляется в форме

$$\begin{aligned} D_{0,\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\alpha\beta}(\omega + i\delta) &= \\ &= \frac{1}{M_0 N} \sum_{\mathbf{q},j} e_{\alpha}(l) e_{\beta}(l) \frac{\exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}'}^{(0)})]}{\omega^2 - \omega^2(l) + i\delta \text{sign } \omega}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Знание фактора ΔK позволяет, опираясь на соотношение (3.5), определить поле статических смещений. Для пространственной фурье-компоненты $\zeta_{\mathbf{n}}^{\alpha}$ получаем следующее выражение:

$$\zeta_{\mathbf{q}}^{\alpha} = \sum_j \bar{D}_{\mathbf{q},j}^{\alpha\beta} F_{\mathbf{q}}^{\beta}, \quad (3.13a)$$

где

$$\bar{D}_{\mathbf{q},j}^{\alpha\beta} = \frac{e_{\alpha}(l) e_{\beta}(l)}{M_0 \omega^2(l)}, \quad (3.13b)$$

$$F^{\alpha}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{2} \frac{\Delta M}{M_0} \sum_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2} \Phi_{3,\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{\alpha\beta\gamma} Z_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{\beta\gamma}, \quad (3.13b)$$

$$Z_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{\alpha\beta} = \sum_{j_1j_2} e_{\alpha}(l_1)e_{\gamma_1}(l_1)e_{\gamma_1}(l_2)e_{\beta}(l_2) \times \\ \times \frac{\omega(l_1)[2n(\omega(l_1)) + 1] - \omega(l_2)[2n(\omega(l_2)) + 1]}{M_0[\omega^2(l_1) - \omega^2(l_2)]}. \quad (3.13\Gamma)$$

Из (3.13г) следует, что при абсолютном нуле температуры

$$Z_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{\alpha\beta}(T=0) = \sum_{j_1j_2} \frac{e_{\alpha}(l_1)e_{\gamma_1}(l_1)e_{\gamma_1}(l_2)e_{\beta}(l_2)}{M_0[\omega(l_1) + \omega(l_2)]}. \quad (3.14)$$

В пределе высоких температур фактор $Z = 0$ и, следовательно, поле статических смещений около изотопической примеси исчезает.

Сделаем оценки в модели линейной цепочки с взаимодействием ближайших соседей. В этой модели для силовых параметров второго f_2 и третьего g_3 порядков их пространственные фурье-компоненты, т.е. $\Phi_{2,q}$ и Φ_{3,qq_1q_2} , представляются как (см., например, [133])

$$\Phi_{2,q} = M_0\omega_q^2, \quad M_0\omega_q^2 = 4f_2 \sin^2 \frac{qa}{2}, \quad (3.15)$$

$$\Phi_{3,qq_1q_2} = -\frac{ig_3}{(f_2/M_0)^{3/2}} \tilde{\omega}_q \tilde{\omega}_{q_1} \tilde{\omega}_{q_2} \Delta(q + q_1 + q_2), \quad (3.16)$$

$$\tilde{\omega}_q = 2 \left(\frac{f_2}{M_0} \right)^{1/2} \sin \frac{qa}{2}.$$

Здесь a — постоянная решетки. Что касается соотношения между f_2 и g_3 , то в модели центральных сил и для интегрального фактора Грюнаизена $\gamma_G \approx 2$, как известно, $-g_3a/f_2 \approx 10$.

Опираясь на соотношения (3.13), (3.14) и учитывая уравнения (3.15) и (3.16), получаем следующую оценку для статического смещения атомов, расположенных на первой координационной сфере относительно изотопической примеси:

$$\zeta \approx -0,3\epsilon \frac{g_3a^2}{f_2} \sim -\epsilon a, \quad \epsilon = \frac{\Delta M}{M_0} \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2}, \quad (3.17)$$

где $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат динамических атомных смещений. Заметим, что ϵ является характерным параметром теории. Из полученной формулы (3.17) следует, что за счет различия нулевых колебаний *около тяжелого изотопа решетка сжимается, а около легкого изотопа — расширяется*. В обычных твердых телах $\langle u^2 \rangle/a^2 \sim 10^{-3}$, а $|\Delta M|/M_0 \leq 0,1$, при этом $|\epsilon| \leq 10^{-4}$. Таким образом, статические околоримесные смещения оказываются весьма малыми по сравнению с межатомными расстояниями.

Интересно сделать оценки для квантовых кристаллов. Рассмотрим случай, когда в матрице ^4He некоторые из узлов решетки заняты изотопами ^3He . Воспользуемся данными для дебаевской температуры $T_D = 26$ К и постоянной решетки $a = 3,57$ Å, приведенными в работе [127]. Тогда имеем $\langle u^2 \rangle/a^2 \approx 3 \times 10^{-2}$. Поскольку $|\Delta M|/M_0 = 0,25$, то статические смещения оказываются заметными. На первой координационной сфере $\zeta = 0,025$. Эти смещения такого же масштаба, что и для систем с неизотопическими примесями.

3.2. Асимптотическое представление для поля статических смещений

Получим выражение для $\zeta_{\mathbf{n}}$ в асимптотическом пределе, когда величина $|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}|$ много больше межатомного расстояния a . По определению

$$\zeta_{\mathbf{n}}^{\alpha} = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}) \zeta^{\alpha}(\mathbf{q}), \quad (3.18)$$

где Ω_0 — объем элементарной ячейки. Будем полагать подынтегральную функцию в (3.18) аналитической. Тогда при $|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}| \gg a$ из-за быстрой осцилляции множителя $\sin \mathbf{q}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}$ главный вклад в интеграл вносит область малых $\mathbf{q}$, соответствующая направлениям, почти перпендикулярным вектору $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}$.

Представим величину $\zeta^{\alpha}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ (3.13а) в форме

$$\zeta^{\alpha}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \sum_j -i\bar{D}_{\mathbf{q} \rightarrow 0,j}^{\alpha\beta} q^{\beta} \lim_{q \rightarrow 0} i\tilde{F}(q), \\ \lim_{q \rightarrow 0} \tilde{F}(q) = \frac{F^{\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0)}{q^{\beta}}. \quad (3.19)$$

Подставим (3.19) в (3.18) и выполним затем интегрирование в (3.18) в пределах $(0, \infty)$. Учитывая, что $\zeta(\mathbf{q} \rightarrow 0) \sim q^{\alpha}/q^2$, получаем

$$\zeta_{\mathbf{n}}^{\alpha} \sim d_{\text{im}} \frac{A^{\alpha}(\mathbf{n}_0)}{\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{\alpha}}, \quad \mathbf{n}_0 = \frac{\mathbf{R}_{\mathbf{n}}}{|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{(0)}|}. \quad (3.20a)$$

Здесь

$$d_{\text{im}} = \lim_{q \rightarrow 0} i\tilde{F}(q), \quad (3.20б)$$

$$A^{\alpha}(\mathbf{n}_0) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \sum_j \frac{e_j^{\alpha}(\theta, \varphi) (\mathbf{e}_j(\theta, \varphi) \mathbf{q}_0)}{M_c v_j(\theta, \varphi)} \right]_{\theta=\pi/2}. \quad (3.20в)$$

Отметим, что стандартный фактор $A^{\alpha}(\mathbf{n}_0)$ выражается через векторы поляризации и скорости звука $v_j(\theta, \varphi)$ регулярной решетки; $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ и полярный угол θ измеряется относительно $\mathbf{n}_0$. Фактор A описывает угловую зависимость $\zeta_{\mathbf{n}}$. Он никак не связан со свойствами примесного изотопа. В случае кристаллов кубической симметрии аналитические формулы для $A^{\alpha}(\mathbf{n}_0)$ получены для $\zeta_{\mathbf{n}}$, ориентированных вдоль направлений [100], [110] и [111] (см. соответственно [134–136]).

Определим величину d_{im} . Приняв во внимание, что

$$\left(\frac{\partial}{\partial q_{\alpha}} \Phi_{3, \mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} \right)_{\mathbf{q} \rightarrow 0} = \\ = -i \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \exp(-i\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{\mathbf{n}_1}^{(0)}) \exp(-i\mathbf{q}_2 \mathbf{R}_{\mathbf{n}_2}^{(0)}) R_{\mathbf{n}, \alpha}^{(0)} \Phi_{3, \mathbf{n}\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2}^{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}, \quad (3.21a)$$

воспользуемся рекуррентным соотношением для силовых параметров разных порядков вида

$$\sum_{\mathbf{n}_1} R_{\mathbf{n}_1, \alpha}^{(0)} \Phi_{p+1, \mathbf{n}_1 \dots \mathbf{n}_{p+1}}^{\alpha_1 \dots \alpha_{p+1}} = \Omega_0 \frac{\partial}{\partial \Omega_0} \Phi_{p, \mathbf{n}_2 \dots \mathbf{n}_{p+1}}^{\alpha_2 \dots \alpha_{p+1}} \delta_{\alpha\alpha_1} \quad (3.21б)$$

(см., например, [133, 137]). Учитывая выражение для $Z_{\mathbf{q},\mathbf{q}_\beta}$ (3.14), в результате получаем

$$d_{\text{им}} \approx -\frac{\Delta M}{2M_0} \sum_l \sum_m \Omega_0 \frac{\partial}{\partial \Omega_0} \Phi_{2,0m}^{\alpha\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_m^{(0)}) \frac{e_\alpha(l)e_\beta(l)}{2\omega(l)}. \quad (3.22)$$

При варьировании объема изменение собственного значения (квадрата частоты) в первом приближении равно соответствующему диагональному элементу энергии возмущения по невозмущенным состояниям. Так что

$$\frac{\partial \omega^2(l)}{\partial \Omega} = e_\alpha(l) \frac{\partial \Phi_{2,\mathbf{q}}^{\alpha\beta}}{\partial \Omega} e_\beta(l). \quad (3.23)$$

С учетом (3.23) вместо (3.22) имеем

$$d_{\text{им}} \approx -\frac{\Delta M}{M_0} \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial \Omega}, \quad E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_l \hbar \omega(l),$$

где E_{vib} — энергия нулевых колебаний.

Производную $\partial E_{\text{vib}}/\partial \Omega$ можно выразить через изменение объема элементарной ячейки $\Delta \tilde{\Omega}$, которое возникает в результате варьирования именно изотопического состава (см. [138]). Имеем

$$\frac{\Delta M}{M_0} \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial \Omega} \approx -B_0 \frac{\Delta \tilde{\Omega}}{\Omega_0},$$

где B_0 — модуль сжатия, и

$$d_{\text{им}} \approx B_0 \frac{\Delta \tilde{\Omega}}{\Omega_0}.$$

При вычислении величин, которые являются интегральными по полю статических смещений, для качественных оценок часто можно ограничиться приближением упругого изотропного континуума. В таком случае для $\zeta_{\mathbf{n}}$ можно получить явное выражение. С этой целью определим величину

$$C^\alpha = \frac{1}{N} \sum_l \bar{D}_l^{\alpha\beta} q^\beta \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^{(0)}). \quad (3.24)$$

Учтем, что для изотропного континуума векторов поляризации продольных (l) и поперечных (t) мод выполняются соотношения

$$\mathbf{e}^{(l)}(\mathbf{q}) = \frac{(\mathbf{q}\mathbf{n})\mathbf{q}}{q^2}, \quad \mathbf{e}^{(l)} \perp \mathbf{e}^{(t)} \quad (3.25)$$

($\mathbf{n}$ — единичный вектор). С учетом (3.25) можно показать, что в (3.24) после суммирования по поляризационным ветвям j остается только вклад от продольных мод. Их частота определяется равенством

$$\omega^{(l)}(q) = \sqrt{\frac{\lambda + \mu}{\rho q}}, \quad (3.26)$$

где λ и μ — коэффициенты Ламэ, ρ — плотность, при этом

$$\frac{M_0(\lambda + 2\mu)}{\rho} = \Omega_0 c_{11}. \quad (3.27)$$

Здесь c_{11} — модуль упругости. В результате имеем

$$\begin{aligned} C^\alpha &= \frac{-i}{M_0 N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{q^\alpha \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^{(0)})}{\omega^{(l)2}(q)} = \\ &= \frac{1}{\Omega_0 c_{11}} \frac{\partial}{\partial R_{n,\alpha}^{(0)}} \frac{\Omega_0}{2\pi^3} \int d\mathbf{q} \frac{\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^{(0)})}{q^2} = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{c_{11}} \frac{R_{n,\alpha}^{(0)}}{R_n^3}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

С учетом (3.28) получаем (см. [130])

$$\zeta_{\mathbf{n}} \approx \frac{b}{4\pi} \frac{\mathbf{R}_n^{(0)} \Omega_0}{|\mathbf{R}_n^{(0)}|^3}, \quad b = \frac{\Delta \tilde{\Omega}}{\Omega_0} \frac{B_0}{\Omega_0 c_{11}}, \quad (3.29)$$

где b — мощность дефекта.

В случае упруго изотропного континуума поле смещений чисто радиальное. В кристалле статические смещения являются анизотропными. Смещения становятся радиальными только вдоль симметричных направлений и имеют сложный характер вдоль несимметричных направлений. На ближайших к примеси координационных сферах величины $\zeta_{\mathbf{n}}$, определенные по формулам (3.13) и (3.18), отличаются в 2–3 раза. Значения, рассчитанные по асимптотической формуле, превышают истинные. Отметим, что асимптотический предел для $\zeta_{\mathbf{n}}$ реализуется фактически только при $|\mathbf{R}_n^{(0)}| \geq (4-5)a$, т.е. начиная с 6–8-й координационной сферы (см., например, [139]). Тем не менее соотношение (3.18) дает правильные знак и масштаб для смещений. Для иллюстрации на рис. 21 и 22 представлены поля смещений ζ в ОЦК решетке ^7Li , возникающие вокруг легкой изотопической примеси ^6Li . Расчет статических смещений проводился в рамках теории псевдопотенциала. Явные определения силовых параметров второго и третьего порядков с использованием локальных псевдопотенциалов даны в работе [130].

В случае металлов специального рассмотрения, вообще говоря, требует вопрос об особенностях элект-

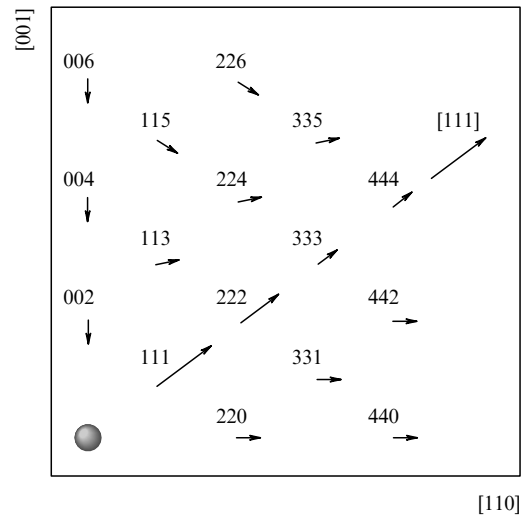


Рис. 21. Статические смещения атомов вокруг легкой изотопической примеси ^6Li в ОЦК решетке ^7Li . Смещения даны в условных единицах и спроектированы на плоскость $[110]$. Положение примеси отмечено кружком.

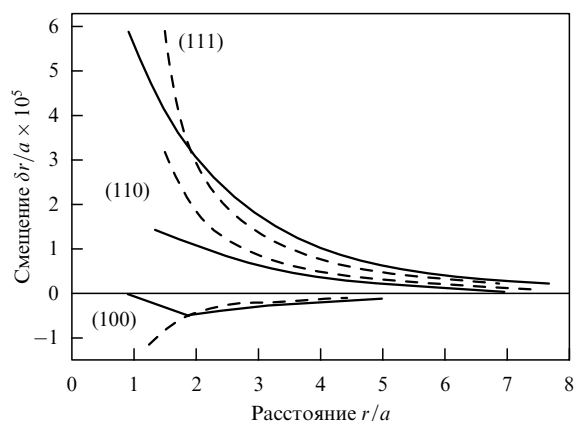


Рис. 22. Радиальные статические смещения атомов вокруг примеси ${}^6\text{Li}$ в ${}^7\text{Li}$ для трех направлений (111), (110) и (100). Сплошные линии — расчет по точным уравнениям для полей смещения, штриховые — расчет по асимптотической формуле.

ронных многополюсников. При этом если поверхность Ферми сферического типа, то в соотношении для ζ появляется осциллирующий член, убывающий как R^3 . В случаях, когда поверхность Ферми целиком является цилиндрической или плоской, коновская особенность усиливается и асимптотическое выражение для ζ меняется [140].

Теоретически вопрос о полях смещений вокруг изотопических дефектов анализировался всего в нескольких работах (см. [127–130]). В [127] в связи с проблемой теплопроводности твердого ${}^4\text{He}$ с примесями ${}^3\text{He}$ было сформулировано предположение о дисторсии решетки вокруг изотопов. Смещения атомов выражены в терминах таких величин, как энергия нулевых колебаний в сферической потенциальной яме и релаксационная энергия из-за включения конечного радиуса. В работе [128] рассматривался ${}^3\text{He}$ с примесями ${}^4\text{He}$ и смещения $\delta R/R$ на ближайших к примеси координационных сферах определялись в рамках самосогласованного гармонического приближения. Было найдено, что $\delta R/R \sim 0,01$, и оказалось, что параметры силового взаимодействия существенно перенормируются из-за статических смещений. В работе [129] развита более последовательная теория в самосогласованном гармоническом подходе Коллера. Она позволяет оценить влияние смещений на больших расстояниях от дефекта и, следовательно, более точно описать рассеяние длинноволновых фононов. В [130] теория сформулирована в терминах гриновских функций. Получено уравнение для ζ_n , в котором фигурируют микроскопические параметры. Определен явный вид смещений в асимптотическом пределе.

Возникновение хаотического распределения межатомных расстояний в результате суперпозиции полей статических смещений около изотопов может быть существенным в целом ряде явлений. Ниже рассмотрены некоторые из них. Мы обсудим ситуацию, когда хаотичное распределение кристаллических электрических полей, вызванное статическими смещениями, может привести к уширению линий в спектре ядерного магнитного резонанса при наличии у магнитного ядра электрического квадрупольного момента. Статические смещения атомов и локальные изменения упругих свойств решетки могут заметно понижать тепло- и

электропроводность кристаллов. Такие поля смещений существенно влияют, например, на остаточное электрическое сопротивление ρ_r химически чистых металлов, представляющих собой изотопические смеси, причем их вклад в ρ_r преобладает над вкладом, обусловленным различием динамических амплитуд упругого рассеяния электронов.

3.3. Исследование статических смещений в монокристаллах германия методом ЯМР

Статические смещения атомов кристаллической решетки около изотопических примесей можно исследовать с помощью ядерного магнитного резонанса. Необходимым условием наблюдения смещений является наличие в решетке изотопических примесей, по крайней мере, двух сортов. К ним относятся, во-первых, изотопы с ненулевыми ядерными магнитным и квадрупольным моментами. Именно на ядрах таких изотопов регистрируется ядерный магнитный резонанс. Будем называть их ядрами-зондами. Во-вторых, это изотопические примеси с нулевым ядерным моментом. В подобной ситуации, если вблизи ядра-зонда находится примесный изотоп другого сорта, возникающие локальные искажения решетки изменят градиент электрического поля на ядре-зонде. В результате уровни энергии у ядер с *ненулевым* ядерным квадрупольным моментом, находящихся в окрестности дефекта, будут иметь квадрупольное смещение, что, в свою очередь, приведет к уширению линии ЯМР. Этот эффект проявляется наиболее отчетливо, когда в идеальной (беспримесной) решетке градиент электрического поля на узле равен нулю. Такая ситуация реализуется в кристаллах с кубической симметрией зарядового окружения ядра.

Недавно С. Верховский с коллегами [131, 132] обнаружили влияние изотопического беспорядка, исследуя спектры ЯМР на ядрах ${}^{73}\text{Ge}$ в изотопически модифицированных монокристаллах германия. На рисунке 23 представлены спектры ЯМР, полученные для двух образцов германия с примерно одинаковыми концентрациями ядер ${}^{73}\text{Ge}$ в магнитном поле 12 Тл при комнатной температуре. Один из образцов — высокообогащенный ${}^{70}\text{Ge}$ (96,3 % ${}^{70}\text{Ge}$, 2,1 % ${}^{72}\text{Ge}$, 0,1 % ${}^{73}\text{Ge}$, 1,2 % ${}^{74}\text{Ge}$ и

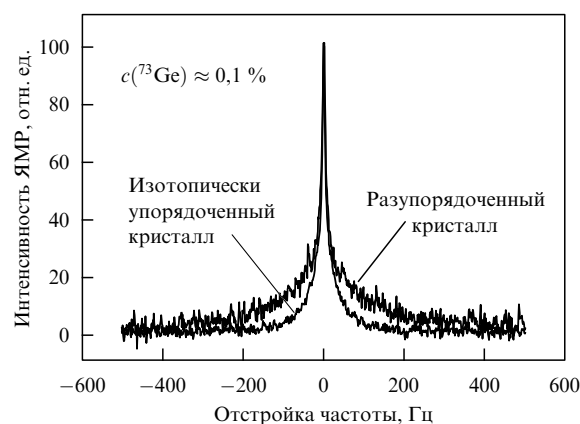


Рис. 23. Форма линии ЯМР ${}^{73}\text{Ge}$ в двух монокристаллах германия с различным изотопическим составом: изотопически упорядоченный (96,3 % ${}^{70}\text{Ge}$) и разупорядоченный (43 % ${}^{70}\text{Ge}$ + 48 % ${}^{76}\text{Ge}$) образцы. Спектры получены в магнитном поле 12 Тл, направленном вдоль кристаллографической оси [111] при $T = 300$ К [141].

0,3 % ^{76}Ge) в данном эксперименте представлял собой почти регулярный кристалл с узкой линией ЯМР. Вторым образцом с близким содержанием изотопов ^{70}Ge и ^{76}Ge (43 % ^{70}Ge , 2 % ^{72}Ge , ~ 0,1 % ^{73}Ge , 7 % ^{74}Ge и 48 % ^{76}Ge) — это кристалл с практически максимальным параметром изотопического беспорядка ξ^2 . Ему отвечает значительно более широкая линия ЯМР. Кубическая симметрия решетки, довольно большой квадрупольный момент ядер ^{73}Ge ($I = 9/2$, $eQ = -0,19$ барн) и небольшая концентрация их в образцах, такая что прямым диполь-дипольным взаимодействием между ядерными магнитными моментами можно пренебречь, обеспечили высокую чувствительность ЯМР-эксперимента по детектированию малых локальных статических деформаций решетки вокруг резонансного ядра. Отсутствие у германия других изотопов с ненулевым ядерным магнитным моментом также явилось позитивным фактором этого эксперимента.

Локальные деформации решетки германия вокруг примесного изотопа ^{73}Ge и квадрупольное уширение линии ЯМР-спектра, индуцированные изотопическим беспорядком, были смоделированы с использованием адиабатической модели зарядов на связях для случая, когда кристаллическая матрица состоит из изотопов ^{74}Ge [131]. В первую очередь анализировались локальные деформации решетки. Атомные смещения приведены в табл. 4. Прокомментируем приведенные данные. Поскольку само ядро-зонд отличается по массе от ядер матрицы, оно создает локальные искажения решетки в своей окрестности: легкий атом "расталкивает" атомы матрицы вокруг себя. Радиальные смещения δr атомов на первой координационной сфере вокруг одиночного примесного изотопа составляют примерно $-1,5 \times 10^{-5}$ Å при $T = 0$ К и уменьшаются с ростом температуры, достигая $-0,36 \times 10^{-5}$ Å при комнатной температуре, что сравнимо с размерами самих ядер. Смещения атомов на второй координационной сфере примерно на порядок величины меньше. Однако эти искажения решетки не приводят к появлению электрического поля на ядре-зонде. Локальные электрические поля на ядре-зонде создаются "двойкой" примесных изотопов, причем поле будет максимальным, когда они находятся на расстояниях порядка межатомных расстояний друг от друга. Поскольку в рассматриваемом эксперименте концентрация ядер ^{73}Ge была ~ 0,1 %, то рассматривались лишь примесные изотопные димеры (рис. 24). Расчеты показали, что из-за корреляции атомных смещений примесных ядер в димерах происходит

Таблица 4. Атомные смещения, вызванные примесными изотопическими центрами в кристаллах германия. Теоретические данные приведены в единицах 10^{-5} Å на изменение массы в одну атомную массу [131])

Тип примесного центра	Параметр	Температура, К			
		0	80	300	450
Одиночный примесный атом	δr	-1,47	-1,06	-0,36	-0,19
Пара ближайших соседей	δr^f	-2,04	-1,37	-0,50	-0,22
	δr_1^f	-1,59	-1,18	-0,43	-0,19
Пара вторых ближайших соседей	δr^s	-1,80	-1,36	-0,50	-0,22

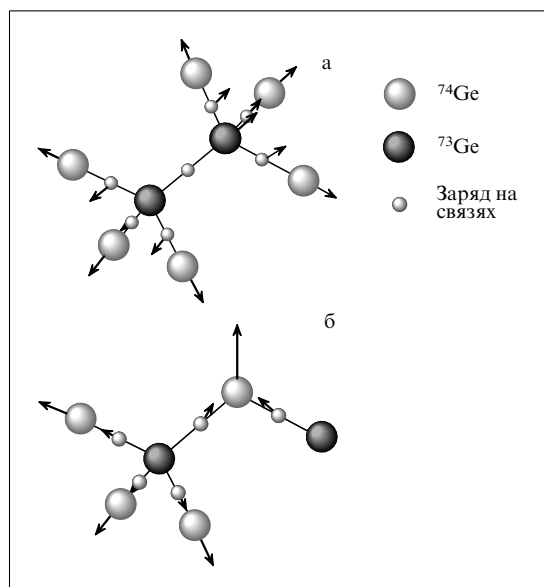


Рис. 24. Первые (а) и вторые (б) ближайшие соседние примесные пары ^{73}Ge в кристаллической решетке ^{74}Ge [131].

усиление примерно на 40 % их взаимных смещений δr^f вдоль оси пары (рис. 24а). Радиальные смещения δr_1^f шести ближайших атомов матрицы в такой системе также оказываются существенными. В паре из следующих за ближайшими соседями примесными (рис. 24б) можно пренебречь смещениями самих примесных атомов, но значительное смещение (δr^s) имеет атом матрицы, который является общим ближайшим соседом для обоих "чужих" атомов. Теоретические данные о полях атомных и зарядовых смещений вокруг изотопических примесей были использованы для расчетов случайных кристаллических электрических полей, взаимодействий ядерных квадрупольных моментов с ними и соответствующих эффектов в спектрах ЯМР. Полученные модельные спектры качественно согласуются с экспериментальными данными.

Достигнутая в рассматриваемом эксперименте чувствительность к локальным деформациям кристаллической решетки ($\sim 10^{-5}$ Å) оказалась почти на порядок величины выше, чем у традиционных методик — рентгеновской и нейтронной дифракции. Поэтому в определенных случаях ЯМР можно рассматривать как мощную методику контроля совершенства решетки.

Отметим в заключение раздела, что теоретически проблема неоднородного уширения резонансных линий в ЯМР, ЭПР и других спектрах, в том числе и из-за статических смещений, детально обсуждалась в обзоре [142] (см. также обзор [143] и работу [144]). Кроме того, выделим теоретические работы [145, 146], в которых исследовано влияние деформации кристаллической решетки (под действием обобщенных внешних сил) и связанного с ней понижения симметрии на спектры примесных атомов.

4. Заключение

Самым прямым доказательством влияния изотопов на свойства твердых тел являются наблюдаемые изотопические эффекты в фоновых спектрах. В настоящее время

изучены эффекты первого и второго порядков по разности масс изотопов методами оптической, а также нейтронной спектроскопии для широкого круга моно- и полиатомных полупроводников. В результате этих работ подтверждены и усовершенствованы современные модели динамического межатомного взаимодействия в ковалентных кристаллах. Кроме того, при исследовании материалов со сложными кристаллическими решетками "отшлифованы" методы когерентного потенциала и суперячеек, которые используются для описания фононных мод в неидеальных системах.

В кристаллах вокруг примесных изотопов из-за флуктуации нулевых колебаний и ангармонизма возникают статические поля атомных смещений $\{\zeta_n\}$. Анализ атомных конфигураций, возникающих около изотопических примесей в условиях их взаимного влияния, для конкретных соединений практически только начат. Статические смещения в кристаллах германия были недавно впервые исследованы с использованием метода ядерного магнитного резонанса на ^{73}Ge . Отметим высокую чувствительность, достигнутую в этом эксперименте, к обнаружению малых (порядка 10^{-5} Å) локальных деформаций решетки вокруг резонансного ядра. Такая чувствительность на порядок величины выше, чем у традиционных рентгеновской и дифракционной нейтронной методик.

Благодарим Л.А. Максимова за внимательное прочтение рукописи, за ценные замечания и советы, а также А.Ю. Якубовского за полезные обсуждения и предоставление экспериментальных данных по ЯМР до их опубликования. Выражаем признательность В.Ю. Баранову за внимание и поддержку. А.П. Жернов благодарит за поддержку Ю.М. Кагана и Н.А. Черноплекова. Его работа частично финансировалась РФФИ (грант № 01-02-16508), а также Государственной научной стипендией РАН. Работа А.В. Инюшкина частично финансировалась РФФИ (грант № 01-02-17469) и CRDF (грант № RP2-2274).

5. Приложение. Модель зарядов на связях

В модели зарядов на связях, сформулированной В. Вебером [147, 148], явным образом рассматривается направленный характер межатомных связей в ионно-ковалентных кристаллах. Подобная асимметрия взаимодействия обусловлена существованием пиков в распределениях электронной плотности в областях ковалентных связей (они изучены, например, с использованием экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей). В рассматриваемой модели помимо положительных зарядов на атомных ионных остовах вводятся безынерционные отрицательные точечные заряды ковалентных связей (ЗС) и учитывается кулоновское взаимодействие между всеми зарядами обоих типов. Постулируется принцип адиабатичности — при любой конфигурации остовов ЗС располагаются так, чтобы минимизировать полную энергию. При этом посредством адиабатически смещающихся ЗС эффективно описывается многочастичный характер взаимодействия между ионами.

Отметим, что в случае гетерополярных кристаллов равновесное положение ЗС смещается к более электроотрицательному атому. Характеристики ЗС с разными остовами выбираются различными.

На рисунке 25 схематично представлены элементарная ячейка с двумя ионными остовами и четырем ЗС и силовые взаимодействия между ионами и ЗС. Приняты следующие обозначения: во-первых, посредством величин $\phi_{i1-i2}(t)$, $\phi_{i1-\text{BC}}(r_1)$, $\phi_{i2-\text{BC}}(r_2)$ описывается некулоновское упругое взаимодействие центрального типа между ближайшими соседними ионами и ионами и ЗС; во-вторых, величина V_{bb}^σ определяет трехцентровое взаимодействие ЗС–ион–ЗС. Оно описывается координатой типа валентного угла. Индексами $\sigma = 1$ и $\sigma = 2$ нумеруются величины, относящиеся к катионам и анионам.

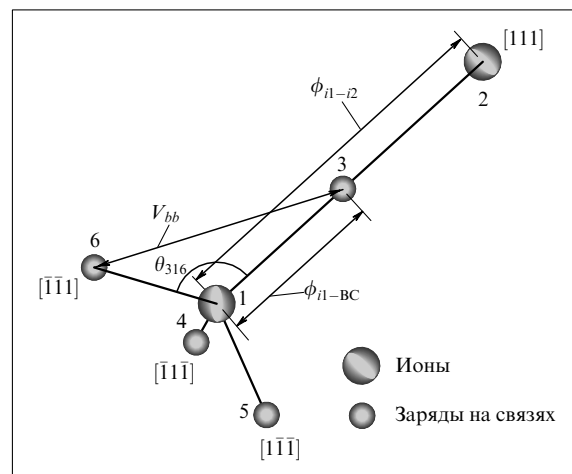


Рис. 25. Структура элементарной ячейки и взаимодействия в модели зарядов на связях в случае гомовалентного кристалла [149].

Заметим, что часть колебательной энергии, которая обусловлена короткодействующими силами, может быть представлена как функция так называемых внутренних координат. Подобные координаты представляют собой удлинение валентных связей, изменение валентных углов, диэдрических углов и т.п. (детали см. в описании моделей типа валентно-силового поля).

Обозначим длину межионной связи t . ЗС локализованы в позициях $r_1 = (1+p)t/2$, $r_2 = (1-p)t/2$. В рассматриваемой теории в случае гомовалентных кристаллов $p = 0$ ($r_1/r_2 = 1$) (рис. 25), для соединений III–V и II–VI групп соответственно $p = 0,25$ ($r_1/r_2 = 5/3$) и $p = 1/3$ ($r_1/r_2 = 2$).

Приведем конкретное выражение для трехцентрового потенциала взаимодействия V_{bb}^σ (см. рис. 25). Имеем

$$V_{bb}^\sigma(k, k') = \frac{B_\sigma}{8a_\sigma^2} [\mathbf{R}(\sigma k) \mathbf{R}(\sigma k') + a_\sigma^2]^2, \quad (\text{П.1})$$

$$\sigma = 1, 2, \quad k, k' = 3, 4, 5, 6.$$

Здесь $\mathbf{R}(\sigma k)$ — радиус-вектор k -го ЗС, определенный относительно ионного остова σ , расположенного в вершине угла; $a_\sigma^2 = -\mathbf{R}(\sigma k) \mathbf{R}(\sigma k')|_0$. Индекс $|_0$ указывает на то, что величина задана для равновесной конфигурации частиц.

Затем, в теории явно рассматривается взаимодействие между ЗС. Оно задается потенциалом центрального типа $\psi_\sigma(r_{bb}^{(\sigma)})$, где $r_{bb}^{(\sigma)}$ — расстояние между ЗС, которые центрированы около катиона или аниона. Чтобы уменьшить число параметров, дополнительно

предполагают

$$\psi'_1 = \psi'_2 = 0, \quad \psi''_1 = -\psi''_2 = \frac{B_2 - B_1}{8}, \quad (\text{П.2})$$

$$(1+p)\phi'_{i1-BC} + (1-p)\phi'_{i2-BC} = 0. \quad (\text{П.3})$$

Наконец, ионы и ЗС взаимодействуют, как уже говорилось, друг с другом и между собой посредством действующих кулоновских сил. Частицы имеют заряды $+2Ze$ и $-Ze$, так что полный заряд ячейки равен нулю.

С учетом сказанного полная энергия кристаллической решетки на одну ячейку может быть записана в форме

$$\Phi_{\text{tot}} = 4[\phi_{i1-i2}(t) + \phi_{i1-BC}(r_1) + \phi_{i2-BC}(r_2)] - \alpha_M \frac{(2Z)^2}{\epsilon} \frac{e^2}{t} + 6[V_{bb}^{(1)} + V_{bb}^{(2)} + \psi_1(r_{bb}^{(1)}) + \psi_2(r_{bb}^{(2)})]. \quad (\text{П.4})$$

Здесь α_M и ϵ — константа Маделунга и диэлектрическая проницаемость.

Уравнение, которое задает динамические смещения частиц $u_\alpha(\mathbf{n}k)$, расположенных в $\mathbf{n}$ -й ячейке решетки, можно представить в стандартном виде. Имеем

$$M_k \ddot{u}_\alpha(\mathbf{n}k) = - \frac{\partial \Phi_{\text{tot}}}{\partial u_\alpha(\mathbf{n}k)} = - \sum_{\mathbf{n}'k'} \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k') u_\beta(\mathbf{n}'k'), \quad (\text{П.5})$$

где $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k')$ — силовые параметры, причем

$$\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{n}k, \mathbf{n}'k') = \left. \frac{\partial^2 \Phi_{\text{tot}}}{\partial R_\alpha(\mathbf{n}k) \partial R_\beta(\mathbf{n}'k')} \right|_0.$$

Принимается, что номера $k = 1, 2$ относятся к катиону и аниону. Номера $k = 3, 4, 5, 6$ относятся к ЗС с нулевой массой.

Перепишем уравнение (П.5) в форме

$$M_k \omega^2(\mathbf{q}) u_\alpha(k) = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q}) u_\beta(k'). \quad (\text{П.6})$$

Здесь $D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q})$ — элемент фурье-компоненты динамической матрицы.

В выражении для D -матрицы выделим явно короткодействующую и дальнотействующую части (D^C). Имеем

$$D_{\alpha\beta}(kk', \mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{n}} \varphi_{\alpha\beta}(0k, \mathbf{n}k') \exp\{-i\mathbf{q}[\mathbf{R}(0k) - \mathbf{R}(\mathbf{n}k')]\} + D_{\alpha\beta}^C(kk', \mathbf{q}). \quad (\text{П.7})$$

Уравнения движения (П.6) для системы из шести частиц (двух ионов и четырех ЗС) можно представить в операторной форме как

$$M\omega^2 \tilde{\mathbf{u}} = \left[\mathbf{D}^{i-i} + 4 \frac{(Ze)^2}{\epsilon} \mathbf{C}^{i-i} \right] \tilde{\mathbf{u}} + \left[\mathbf{D}^{i-BC} - 2 \frac{(Ze)^2}{\epsilon} \mathbf{C}^{i-BC} \right] \mathbf{v}, \quad (\text{П.8})$$

$$\mathbf{0} = \left[\mathbf{D}^{i-BC,+} - 2 \frac{(Ze)^2}{\epsilon} \mathbf{C}^{i-BC,+} \right] \tilde{\mathbf{u}} + \left[\mathbf{D}^{BC-BC} + \frac{(Ze)^2}{\epsilon} \mathbf{C}^{BC-BC} \right] \mathbf{v}. \quad (\text{П.9})$$

Здесь $\tilde{\mathbf{u}}$ и $\mathbf{v}$ — векторы смещений ионных остовов и ЗС, $\mathbf{M}$ — матрица, задающая массы ионов. Матрицы $\mathbf{D}^{i-i}$, $\mathbf{D}^{i-BC}$, $\mathbf{D}^{BC-BC}$ суть динамические матрицы для короткодействующего ион-ионного, ион-ЗС и ЗС-ЗС взаимодействий. Матрицы $\mathbf{C}^{i-i}$, $\mathbf{C}^{i-BC}$, $\mathbf{C}^{BC-BC}$ описывают кулоновское взаимодействие, которое вычисляется методом Эвальда.

Система уравнений (П.8), (П.9), описывающая динамические смещения шести частиц, состоит из 18 уравнений. Поскольку ЗС движутся адиабатически, то систему из 18 уравнений можно свести к системе из шести уравнений, которые и определяют колебательный спектр ионов кристаллической решетки. В результате частоты и векторы поляризации находятся как решения стандартного вида секулярного уравнения

$$|D_{ij}^{\text{eff}}(kk', \mathbf{q}) - M_k \omega(\mathbf{k}) \delta_{ij} \delta_{kk'}| = 0, \quad k, k' = 1, 2. \quad (\text{П.10})$$

Фигурирующая в (П.10) динамическая матрица D^{eff} имеет следующий вид:

$$D^{\text{eff}} = D^{i-i} - [D]^{i-BC,+} [D^{BC-BC}]^{(-1)} D^{BC-i}. \quad (\text{П.11})$$

В (П.11) первое слагаемое описывает непосредственное взаимодействие между ионами, второе учитывает влияние на их движение ЗС.

Определим силовые параметры для короткодействующих сил. Примем во внимание, что для случая парных центральных потенциалов $\phi_{i1-i2}(t)$, $\phi_{i1-BC}(r_1)$, $\phi_{i2-BC}(r_2)$ по определению

$$\phi_{\alpha\beta}^{\text{cen}}(nk, n'k') = \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \left[\phi'' - \frac{\phi'}{r} \right] + \delta_{\alpha\beta} \frac{\phi'}{r}, \quad (\text{П.12})$$

где $r = |\mathbf{R}(\mathbf{n}k) - \mathbf{R}(\mathbf{n}'k')|$. Что касается трехцентрового потенциала V_{bb}^σ , то связанный с ним вклад в силовые параметры определяется следующим образом. Если одна из частиц — ион, а другая — ЗС, то

$$\phi_{ij}^a(lk, l'k') = \frac{B_\sigma}{4a_\sigma^2} \sum_{\tau=3}^6 R_j(\sigma\tau) [R_i(\sigma k') + R_i(\sigma\tau)], \quad k = 1, 2, \quad k' = 3, 4, 5, 6. \quad (\text{П.13})$$

Если обе частицы являются ЗС, то

$$\phi_{ij}^a(lk, l'k') = \frac{B_\sigma}{4a_\sigma^2} R_i(\sigma k') R_j(\sigma k), \quad k, k' = 3, 4, 5, 6. \quad (\text{П.14})$$

Далее, согласно условию равновесия решетки

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0, \quad (\text{П.15})$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = 0. \quad (\text{П.16})$$

Используя (П.15) и определение энергии кристалла на ячейку (П.4), имеем

$$\phi'_{i1-i2} = -\alpha_M \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon t^2}. \quad (\text{П.17})$$

С учетом (П.16) и соотношения (П.3) получаем

$$\frac{\phi'_{i1-BC}}{r_1} = 2 \frac{d\alpha_M}{dp} \frac{1-p}{1+p} \frac{Z^2 e^2}{\epsilon t^3}, \quad (\text{П.18})$$

$$\frac{\phi'_{i2-BC}}{r_2} = -2 \frac{d\alpha_M}{dp} \frac{1+p}{1-p} \frac{Z^2 e^2}{\epsilon t^3}. \quad (\text{П.19})$$

Помимо (П.15) и (П.16) в случае стабильной решетки должны также выполняться неравенства $\partial^2 \Phi / \partial t^2 > 0$, $\partial^2 \Phi / \partial p^2 > 0$. С использованием этих неравенств и выражения (П.3) получаем следующие два ограничения на значения параметров:

$$4 \frac{\phi''_{i1-i2}}{3} + (1+p)^2 \left(\frac{\phi''_{i1-BC}}{3} + \frac{B_2}{6} \right) + (1-p)^2 \left(\frac{\phi''_{i2-BC}}{3} + \frac{B_1}{6} \right) - \frac{128}{9\sqrt{3}} \alpha_M \frac{Z^2}{\epsilon} > 0, \quad (\text{П.20})$$

$$\frac{\phi''_1}{3} + \frac{\phi''_2}{3} + \frac{B_1 + B_2}{24} - \frac{64}{9\sqrt{3}} \frac{d^2 \alpha_M}{dp^2} \frac{Z^2}{\epsilon} > 0. \quad (\text{П.21})$$

Таким образом, с помощью соотношений (П.17)–(П.19), а также (П.2) определены параметры ϕ''_{ii} , ϕ'_1 , ϕ'_2 , ψ'_1 , ψ'_2 , ψ''_1 , ψ''_2 . В теории остаются свободными шесть параметров, а именно

$$\phi''_{ii}, \phi''_1, \phi''_2, B_1, B_2, \frac{Z^2}{\epsilon}.$$

Для гомеоплярных кристаллов $\phi_{i1-BC} = \phi_{i2-BC}$ и $B_1 = B_2$, так что число параметров сокращается до четырех (величина ЗС и три параметра для взаимодействий некулоновского типа). Эти параметры находятся подгонкой под данные нейтронного эксперимента и модули упругости.

В таблице 5 приведены данные для параметров теории для элементов IV группы и соединений III–V и II–VI групп Периодической системы элементов.

Таблица 5. Параметры модели зарядов на связях для элементов IV группы и соединений III–V и II–VI групп Периодической системы элементов. Силловые постоянные приведены в единицах e^2/Ω_0 , где Ω_0 — объем элементарной ячейки [150]

Элемент, соединение	$\phi''_{ii}/3$	$\psi''_1/3$	$\psi''_2/3$	B_1	B_2	Z^2/ϵ	Z^+
Si	6,21	6,47	6,47	8,60	8,60	0,1800	1,47
Ge	6,61	5,71	5,71	8,40	8,40	0,1620	1,61
α -Sn	7,43	5,59	5,59	7,80	7,80	0,163	1,98
AlAs	5,80	2,27	15,48	5,79	8,54	0,1800	1,21
GaP	6,04	2,40	17,91	5,20	10,0	0,2030	1,36
GaAs	6,16	2,36	16,05	5,36	8,34	0,1870	1,43
GaSb	6,77	2,37	13,10	6,28	7,08	0,1600	1,52
InP	7,16	2,95	21,62	3,43	8,37	0,2490	1,55
InAs	7,31	2,64	17,86	3,99	7,30	0,2100	1,60
InSb	7,47	2,33	14,09	4,56	6,24	0,1720	1,64
ZnS	5,74	0,79	29,90	0,83	15,40	0,2130	1,05
ZnSe	5,01	1,19	22,82	1,21	15,65	0,1790	1,03
CdTe	5,51	1,06	22,93	1,07	17,00	0,1800	1,05
CdTe	6,85	0,77	23,34	0,39	15,44	0,1830	1,15
HgSe	5,32	0,15	14,01	0,35	17,50	0,1095	0,91
HgTe	6,46	0,081	13,46	1,08	15,60	0,1062	1,03

Список литературы

- De Bièvre P, Taylor P D P *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **124** 149 (1993)
- Ubbelohde A R *Trans. Faraday Soc.* **32** 525 (1936)
- Robertson J M, Ubbelohde A R *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **170** 222 (1939)
- Maxwell E *Phys. Rev.* **78** 477 (1950)
- Reynolds C A et al. *Phys. Rev.* **78** 487 (1950)

- Geballe T H, Hull G W *Phys. Rev.* **110** 773 (1958)
- Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
- Померанчук И Я *ЖЭТФ* **12** 245 (1942); См. также *Собрание научных трудов* Т. 1 (М.: Наука, 1972) с. 122–142
- Гельд П В, Рябов Р А, Мохрачева Л П *Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов* (М.: Наука, 1985)
- Жернов А П, Черноплеков Н А, Мрозан Э *Металлы с немагнитными примесными атомами* (М.: Энергоатомиздат, 1992)
- Richter D *Transport Mechanisms of Light Interstitials in Metal-Muon-Spin Rotation and Neutron Scattering* (Berlin: Springer-Verlag, 1983)
- Каган Ю М, Прокофьев Н В *ЖЭТФ* **90** 2176 (1986)
- Vladár K, Zawadowski A *Phys. Rev. B* **28** 1564 (1983)
- Vladár K, Zawadowski A *Phys. Rev. B* **28** 1582 (1983)
- Vladár K, Zawadowski A *Phys. Rev. B* **28** 1596 (1983)
- Trickey S B, Kirk W P, Adams E D *Rev. Mod. Phys.* **44** 668 (1972)
- Есельсон Б Н и др. *Свойства жидкого и твердого гелия. Растворы ^3He – ^4He : Справочник* (Киев: Наукова Думка, 1982)
- Ишмаев С Н и др. *ЖЭТФ* **84** 394 (1983)
- Ишмаев С Н и др. *ЖЭТФ* **89** 1249 (1985)
- Ишмаев С Н и др. *ЖЭТФ* **102** 711 (1992)
- Багацкий М И и др. *ФНТ* **12** 343 (1986)
- Manzhelii V G *Can. J. Phys.* **65** 1471 (1987)
- Korolyuk O A et al. *ФНТ* **25** 944 (1999)
- Gorodilov V Y et al. *J. Low Temp. Phys.* **119** 497 (2000)
- Марадудин А А, Монтролл Э, Вейс Дж *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении* (М.: Мир, 1965)
- Марадудин А А *Дефекты и колебательный спектр кристаллов* (М.: Мир, 1968)
- Lifshitz I M, Kosevich A M *Rep. Prog. Phys.* **29** 217 (1966)
- Лифшиц И М, Гредескул С А, Пастур Л А *Введение в теорию неупорядоченных систем* (М.: Наука, 1982)
- Каган Ю М, в кн. *Физика кристаллов с дефектами: Материалы школы по теории дефектов в кристаллах и радиационных нарушений, Телави, Груз. ССР, 1956* Т. 2 (Тбилиси: Изд. Ин-та физики АН ГССР, 1966) с. 93
- Anthony T R et al. *Phys. Rev. B* **42** 1104 (1990)
- Anthony T R, Banholzer W F *Diamond Relat. Mater.* **1** 717 (1992)
- Itoh K et al. *J. Mater. Res.* **8** 1341 (1993)
- Widulle F et al. *Physica B* **263–264** 381 (1999)
- Takay K et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **38** L1493 (1999)
- Bulanov A D et al. *Cryst. Res. Technol.* **35** 1023 (2000)
- Cardona M *Phys. Status Solidi B* **220** 5 (2000)
- Vohra Y K, Vagarali S S *Appl. Phys. Lett.* **61** 2860 (1992)
- Prigogine I, Bingen R, Jeener J *Physica* **20** 383 (1954)
- Prigogine I, Jeener J *Physica* **20** 516 (1954)
- Bättinger H *Principles of the Theory of Lattice Dynamics* (Weinheim: Physik-Verlag, 1983)
- Elliott R J, Krumhansl J A, Leath P L *Rev. Mod. Phys.* **46** 465 (1974)
- Эренрейх Г, Шварц Л *Электронная структура сплавов* (М.: Мир, 1979)
- Rahman A et al. *Phys. Rev. B* **14** 3630 (1976)
- Rafizadeh H A *Phys. Rev. B* **23** 1628 (1981)
- Economou E N *Green's Functions in Quantum Physics* 2nd ed. (Berlin: Springer-Verlag, 1983)
- Haydock R *Solid State Phys.* **35** 215 (1980)
- Hass K C, Davis L C, Zunger A *Phys. Rev. B* **42** 3757 (1990)
- Vast N, Baroni S *Phys. Rev. B* **61** 9387 (2000)
- Борн М, Кунь Х *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИИЛ, 1958)
- Leibfried G, Breuer N *Point Defects in Metals* (Berlin: Springer-Verlag, 1978)
- Дирак П А М *Принципы квантовой механики* (М.: ГИФМЛ, 1960)
- Ландау Л Д, Лившиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1974)
- Menéndez J, Page J B, Guha S *Philos. Mag.* **70** 651 (1994)
- Tamura S *Phys. Rev. B* **27** 858 (1983)
- Tamura S *Phys. Rev. B* **30** 849 (1984)
- Kunc K, Balkanski M, Nusimovici M A *Phys. Rev. B* **12** 4346 (1975)
- Kunc K, Balkanski M, Nusimovici M A *Phys. Status Solidi B* **71** 341 (1975)
- Kunc K, Balkanski M, Nusimovici M A *Phys. Status Solidi B* **72** 229 (1975)
- Kunc K, Nielsen O H *Comput. Phys. Commun.* **16** 181 (1979)
- Kunc K, Bilz H *Solid State Commun.* **19** 1027 (1976)

61. Borchers P H, Kunc K *J. Phys. C* **11** 4145 (1978)
62. Kunc K, Nielsen O H *Comput. Phys. Commun.* **17** 413 (1979)
63. Cochran W *Philos. Mag.* **4** 1082 (1959)
64. Woods A D B, Cochran W, Brockhouse B N *Phys. Rev.* **119** 980 (1960)
65. Woods A D B et al. *Phys. Rev.* **131** 1025 (1963)
66. Cowley R A et al. *Phys. Rev.* **131** 1030 (1963)
67. Жернов А П, Тренин А Е *ФТТ* **27** 3543 (1985)
68. Жернов А П, Тренин А Е *ФММ* **66** 640 (1988)
69. Янсон И К, Хоткевич А В *Атлас микроконтактных спектров электрон-фононного взаимодействия в металлах: Справочник* (Киев: Наукова Думка, 1986)
70. Yonezawa F, Odagaki T *Solid State Commun.* **27** 1199 (1978)
71. Odagaki T, Yonezawa F *Solid State Commun.* **27** 1203 (1978)
72. Yonezawa F, in *The Structure and Properties of Matter* (Springer Series in Solid State Science, Vol. 28, Ed. T Matsubara) (Berlin: Springer, 1982)
73. Göbel A et al. *Phys. Rev. B* **58** 10510 (1998)
74. Ho K-M, Fu C-L, Harmon B N *Phys. Rev. B* **28** 6687 (1983)
75. Sham L J *Phys. Rev.* **188** 1431 (1969)
76. Pick R M, Cohen M H, Martin R M *Phys. Rev. B* **1** 910 (1970)
77. Саврасов С Ю, Максимов Е Г *УФН* **165** 773 (1995)
78. Martin R M *Phys. Rev.* **186** 871 (1969)
79. Hellmann H *Einführung in die Quantenchemie* (Leipzig: Deiticle, 1937)
80. Feynman R P *Phys. Rev.* **56** 340 (1939)
81. Gonze X, Vigneron J-P *Phys. Rev. B* **39** 13120 (1989)
82. Baroni S, Giannozzi P, Testa A *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861 (1987)
83. Зейн Н Е *ФТТ* **26** 3028 (1984)
84. Savrasov S Y *Phys. Rev. B* **54** 16470 (1996)
85. Wendel H, Martin R M *Phys. Rev. B* **19** 5251 (1979)
86. Kunc K, Martin R M *Phys. Rev. Lett.* **48** 406 (1982)
87. Yin M T, Cohen M L *Phys. Rev. B* **26** 3259 (1982)
88. Ihm J, Yin M T, Cohen M L *Solid State Commun.* **37** 491 (1981)
89. King-Smith R D, Needs R J *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 3431 (1990)
90. Giannozzi P et al. *Phys. Rev. B* **43** 7231 (1991)
91. Pavone P et al. *Phys. Rev. B* **48** 3156 (1993)
92. Kulda J et al. *Phys. Rev. B* **50** 13347 (1994)
93. Corso A D et al. *Phys. Rev. B* **47** 3588 (1993)
94. Parlinski K, Kawazoe Y *Phys. Rev. B* **60** 15511 (1999)
95. Karch K et al. *Phys. Rev. B* **50** 17054 (1994)
96. Wang C-Z, Yu R, Krakauer H *Phys. Rev. Lett.* **72** 368 (1994)
97. Лазарев А Н, Миргородский А П, Смирнов М Б *Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов* (Ленинград: Наука, 1985)
98. Квятковский О Е, Максимов Е Г *УФН* **154** 3 (1988)
99. Strauch D, Dorner B J *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 1457 (1990)
100. Chrenko R M *J. Appl. Phys.* **63** 5873 (1988)
101. Hass K C et al. *Phys. Rev. B* **44** 12046 (1991)
102. Ramdas A K et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 189 (1993)
103. Ramdas A K, Rodríguez S *Phys. Status Solidi B* **215** 71 (1999)
104. Muinov M, Kanda H, Stishov S M *Phys. Rev. B* **50** 13860 (1994)
105. Fuchs H D et al. *Phys. Rev. B* **44** 8633 (1991)
106. Zhang J M et al. *Phys. Rev. B* **57** 1348 (1998)
107. Wang D T et al. *Phys. Rev. B* **56** 13167 (1997)
108. Widulle F et al. *Solid State Commun.* **118** 1 (2001)
109. Göbel A et al. *Phys. Rev. B* **56** 210 (1997)
110. Zhang J M et al. *Phys. Rev. B* **56** 14399 (1997)
111. Göbel A et al. *Phys. Rev. B* **59** 2749 (1999)
112. Widulle F et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 3089 (1999)
113. Widulle F et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 5281 (1999)
114. Widulle F et al. *Phys. Status Solidi B* **215** 131 (1999)
115. Balkanski M, Wallis R F, Haro E *Phys. Rev. B* **28** 1928 (1983)
116. Cardona M, Ruf T *Solid State Commun.* **117** 201 (2001)
117. Fuchs H D et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1715 (1993)
118. Debernardi A, Baroni S, Molinari E *Phys. Rev. Lett.* **75** 1819 (1995)
119. Hass K C et al. *Phys. Rev. B* **45** 7171 (1992)
120. Vogelgesang R et al. *Phys. Rev. B* **54** 3989 (1996)
121. Spitzer J et al. *Solid State Commun.* **88** 509 (1993)
122. Vast N, Baroni S *Comput. Mater. Sci.* **17** 395 (2000)
123. Ruf T et al. *Solid State Commun.* **105** 311 (1998)
124. Тимофеев Ю А, Виноградов Б В, Стишов С М *Письма в ЖЭТФ* **69** 211 (1999)
125. Vogelgesang R et al. *Phys. Rev. B* **58** 5408 (1998)
126. Rohmfeld S et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 826 (2001)
127. Klemens P G, Maradudin A A *Phys. Rev.* **123** 804 (1961)
128. Glyde H R *Phys. Rev.* **177** 262 (1969)
129. Jones H D *Phys. Lett. A* **1** 71 (1970)
130. Жернов А П *ЖЭТФ* **114** 2153 (1998)
131. Verkhovskii S V et al. *Appl. Magn. Reson.* **17** 557 (1999)
132. Verkhovskii S V et al. *Z. Naturforsch.* **55a** 105 (2000)
133. Лейбфрид Г, Людвиг В *Теория ангармонических эффектов в кристаллах* (М.: ИИЛ, 1963)
134. Кривоглаз М А *ФММ* **10** 169 (1960)
135. Soma T *Physica B* **92** 1 (1977)
136. Solt G *Phys. Rev. B* **18** 720 (1978)
137. Zhernov A P, Mamedov T A *Phys. Status Solidi B* **103** 477 (1981)
138. Жернов А П *ФТТ* **26** 1226 (2000)
139. Solt G, Zhernov A P *J. Phys. F* **9** 1013 (1979)
140. Wagner H, Horner H *Adv. Phys.* **23** 587 (1974)
141. Yakubovskii A et al. *Private communication* (2001)
142. Stoneham A M *Rev. Mod. Phys.* **41** 82 (1969)
143. Mehring M, Kanert O, in *Progress of Magnetic Resonance Spectroscopy* Vol. 3 (Berlin: Springer-Verlag, 1972)
144. Ivanov M A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **36** 26 (1983)
145. Maradudin A A, Ganesan S, Burstein E *Phys. Rev.* **163** 882 (1967)
146. Ham F S, in *Electron Paramagnetic Resonance* (Ed. S Geschwind) (New York: Plenum Press, 1972)
147. Weber W *Phys. Rev. Lett.* **33** 371 (1974)
148. Weber W *Phys. Rev. B* **15** 4789 (1977)
149. Eryigit R, Herman I P *Phys. Rev. B* **53** 7775 (1996)
150. Rajput B D, Browne D A *Phys. Rev. B* **53** 9052 (1996)

Effect of isotopic composition on phonon modes. Static atomic displacements in a crystal lattice

A.P. Zhernov

*Institute of Superconductivity and Solid State Physics, Russian Research Centre "Kurchatov Institute",
Kurchatov sq. 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 196-91 48
E-mail: zhernov@mail.ru*

A.V. Inyushkin

*Institute of Molecular Physics, Russian Research Centre "Kurchatov Institute",
Kurchatov sq. 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 196-74 28. Fax. (7-095) 194-19 94
E-mail: inyushkin@imp.kiae.ru*

Theoretical and experimental work relevant to the isotopic (mass) effects in solids is reviewed. The effect of isotopic composition on the phonon spectrum is discussed with particular emphasis on chemically pure and nearly perfect semiconductor crystals. The fundamental role of polarization vectors in polyatomic compounds is pointed out. Static atomic displacements around isotopic impurities — an effect potentially leading to considerable phonon (and electron) scattering in strongly anharmonic crystals — is also discussed.

PACS numbers: **61.66. -f**, **61.72.Ji**, **63.20. -e**
Bibliography — 150 references

Received 14 March 2001, revised 21 May 2001