

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Кинетические коэффициенты в кристаллах
с изотопическим беспорядком

А.П. Жернов, А.В. Инюшкин

В обзоре подробно рассмотрены вопросы, связанные с особенностями поведения кинетических коэффициентов таких, как теплопроводность, электропроводность и термоэдс, в изотопически разупорядоченных материалах. Представлены новые экспериментальные и теоретические результаты по изотопическим эффектам в теплопроводности полупроводников — алмаза, германия и кремния. Обсуждается эффект подавления термоэдс фононного увлечения в кристаллах германия с изотопическим беспорядком. Для случая металлов рассказано о влиянии динамических и статических деформаций кристаллической решетки, наряду с тривиальной деформацией фононного спектра, на электропроводность.

PACS numbers: 66.70. + f, 72.10. – d, 72.15.Eb, 72.20.Pa

Содержание

1. Введение (573).
 2. Эффекты изотопического беспорядка в фононной теплопроводности неметаллов (574).
 - 2.1. Модель Каллауэя: одномодовый случай.
 - 2.2. Обобщенная модель Каллауэя: анизотропный спектр.
 - 2.3. Вариационный метод.
 - 2.4. Время жизни высокочастотных фононов.
 3. Термоэдс полупроводников с изотопическим беспорядком (585).
 - 3.1. Термоэдс фононного увлечения.
 - 3.2. Термоэдс в кристаллах германия.
 - 3.3. Термоэдс херрингова увлечения.
 - 3.4. Двухступенчатое увлечение.
 - 3.5. Режим слабой локализации.
 4. Изотопические эффекты в электрическом сопротивлении металлов (589).
 - 4.1. Влияние деформации фононного спектра из-за изменения композиции изотопов.
 - 4.2. Остаточное электрическое сопротивление.
 5. Заключение (594).
 6. Приложения (596).

Приложение А. Выбор моментов. Приложение Б. Векторы поляризации в моноатомной решетке.
- Список литературы (598).

1. Введение

Проблема влияния изотопического беспорядка на кинетические коэффициенты кристаллов относится, вообще говоря, к числу слабо изученных. Например, до самого

последнего времени в литературе можно было найти всего несколько работ, в которых приведены экспериментальные результаты по изучению особенностей поведения теплопроводности и термоэдс полупроводников, а также электросопротивления металлов. Основная причина сложившейся ситуации — наличие значительных трудностей в получении химически чистых и практически совершенных монокристаллов с "рукотворной" композицией изотопов, включая случай высокообогащенных систем. Естественно, что фактическое отсутствие экспериментальных данных ограничивало и сдерживало соответствующие теоретические разработки, в основе которых лежат классические работы И.Я. Померанчука.

В 90-х годах XX века благодаря кооперации усилий специалистов России, США, Германии и Японии были выращены массивные монокристаллы алмаза, германия и кремния с различным изотопическим составом. С использованием образцов этих и других полупроводников выполнены экспериментальные и теоретические исследования влияния изотопического состава на фононные и электронные спектры, на структурные свойства, а также на теплопроводность и термоэдс. Отметим, что в случае теплопроводности в поле зрения были вопросы, связанные с сильной анизотропией фононного спектра германия и кремния, интерференция разных механизмов рассеяния фононов, выяснение роли акустических и оптических мод. Анализ полученных результатов по кинетике составляет основной предмет данного обзора.

Мы включили в обзор также материалы по электросопротивлению ρ изотопически неупорядоченных металлов. Здесь в первую очередь обсуждаются экспериментальные данные для кадмия и лития, полученные в РИЦ "Курчатовский институт" в 70-е–80-е годы. Отметим, что металл литий достаточно хорошо теоретически изучен и имеет сравнительно простую по структуре поверхность Ферми (ПФ). Это позволило разделить вклады в ρ из-за изотопической деформации фононного

А.П. Жернов, 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 19 июня 2001 г.

спектра (эффект первого порядка по ΔM) и эффекта вуалирования тонкой структуры неравновесной электронной функции распределения ("горячих пятен" на ПФ) за счет химических примесей. Кроме того, в обзоре обсуждается вопрос о влиянии статического беспорядка, обусловленного динамической изотопической неупорядоченностью, на остаточное электросопротивление практически химически чистых металлов. По-видимому, подобный эффект наблюдался Шарвиным и Зерновым в монокристаллах олова.

2. Эффекты изотопического беспорядка в фононной теплопроводности неметаллов

В кристаллах, представляющих собой смесь изотопов, из-за различия значений их масс от узла к узлу решетки появляется динамическая разупорядоченность — амплитуда и фаза колебаний "примесного" изотопа отличаются от таковых для изотопов, образующих матрицу кристалла. Динамический беспорядок нарушает трансляционную симметрию решетки, и фононы более не являются чистыми собственными состояниями гармонического гамильтониана кристалла. Влияние "примесных" изотопов на фононы можно описать в терминах температурно-независимого изотопического рассеяния фононов. Оказывается, что для химически чистых и структурно совершенных диэлектрических кристаллов изотопическое рассеяние может играть определяющую роль в теплопроводности при низких температурах. Интересно, что конкретные теоретические оценки [1, 2] такой роли изотопического рассеяния были сделаны до первого эксперимента Джебола и Хала [3] по обнаружению изотопического эффекта в теплопроводности германия. Динамическая разупорядоченность в кристалле приводит также к статическому беспорядку — флуктуирующим полям статических деформаций решетки. Рассеяние фононов на подобных искажениях решетки вокруг изотопической примеси в обычных некантовых кристаллах оказывается значительно меньше рассеяния из-за динамического беспорядка.

На практике при анализе экспериментальных данных обычно используют упрощенные феноменологические подходы, основанные на приближении времени релаксации, предполагая различные процессы рассеяния неравновесных фононов независимыми [4]. Например, часто для описания низкотемпературной теплопроводности не очень чистых кристаллов хорошим приближением является так называемая модель Дебая (см., например, [5]), в которой фигурируют только резистивные процессы рассеяния фононов, т.е. процессы, не сохраняющие импульс в фононной подсистеме: рассеяние фононов на границах образца, дефектах кристаллической решетки, примесях, включая изотопы, и неупругие ангармонические переходы с перебросом (U-процессы). В случаях почти совершенных (структурно) монокристаллов с высокой степенью изотопического обогащения, которые представляют объекты нашего внимания в данном обзоре, стационарное распределение неравновесных фононов может в существенной степени определяться наряду с резистивными процессами также нерезистивными нормальными ангармоническими процессами без переброса (N-процессами). Роль N-процессов становится особенно важной при низких температурах, когда вымерзают U-процессы и теплопроводность проходит через

максимум. Было предложено несколько теоретических моделей, учитывающих особую роль нормальных процессов в теплопроводности (см., например, краткий обзор в статье Бермана [5]). Самой удачной оказалась теория Каллавэя [6], в рамках которой можно сравнительно просто оценить важность различных фононных процессов рассеяния.

Тензор теплопроводности в наиболее общем виде представляется формулой Кубо, в которой фигурирует парная корреляционная функция, собранная на операторах фононного теплового потока (см., например, монографию [7]). Опираясь на формулу Кубо, проблему теплопроводности можно свести в первом приближении к решению уравнения кинетического типа. При этом, в принципе, удастся учесть поправки к стандартному кинетическому уравнению (см., например, [8]). Самый общий метод решения кинетического уравнения — метод моментов [9]. Отметим, что при непосредственном рассмотрении кинетического уравнения из-за наличия в операторе рассеяния членов, которые описывают ангармоническое взаимодействие фононов, расчеты оказываются весьма трудоемкими. Для решения кинетического уравнения также используют итеративный метод [10–12]. Кроме того, недавно в связи с появлением мощных суперкомпьютеров стал развиваться численный метод молекулярной динамики для расчета решеточной теплопроводности, основанный на формализме Кубо [13–16]. Пока расчеты этим методом занимают много времени даже на современных суперкомпьютерах.

В данном разделе мы сначала излагаем основные результаты теории Каллавэя и затем обсуждаем экспериментальные данные. Основное внимание уделено выявлению роли изотопического процесса рассеяния, а также ангармонизма. Наряду с одномодовым приближением, в котором не делается различия между продольными и поперечными фононами, используется также двухмодовая модель, которая позволяет учесть сильную анизотропию фононного спектра. Кроме того, мы обсуждаем эксперименты для германия и кремния, основываясь на результатах, которые получены прямым решением кинетического уравнения. При этом гармоническое и ангармоническое взаимодействия фононов описываются с помощью современных феноменологических моделей. В частности, в таком подходе обсуждается влияние оптических фононов на поведение $\kappa(T)$. В приложении А изложена последовательная процедура выбора симметризованных линейно независимых моментов для кристаллов, обладающих разной симметрией.

2.1. Модель Каллавэя: одномодовый случай

2.1.1. Основные соотношения. При анализе экспериментальных данных по решеточной теплопроводности широко используется теория Каллавэя [6], учитывающая различные процессы релаксации фононов (см. также [4, 17]). В теории Каллавэя принята во внимание нетривиальная роль N-процессов и получена сравнительно простая формула для теплопроводности, в которой фигурируют скорости релаксации конкретных процессов. При выводе формулы сделан ряд упрощающих предположений, вообще говоря, ограничивающих применимость теории областью низких температур. А именно, использовалось дебаевское приближение для описания фононных мод и не делалось различия между продольными l - и поперечными t -модами. Одновременно

зависимости скоростей релаксации фононных мод от частоты и температуры описывались простыми степенными законами. В том числе принималось, что скорость релаксации за счет изотопов пропорциональна ω^4 . В выражениях для скоростей релаксации N- и U-процессов фигурируют параметры, которые находятся подгонкой под эксперимент. Одно из важных достоинств теории Каллавэя состоит в том, что она дает правильные результаты в известных предельных случаях сильных нормальных процессов и частотно-независимых резистивных процессов.

Согласно теории Каллавэя теплопроводность определяется формулой вида

$$\kappa(T) = \kappa_1 + \kappa_2, \quad (2.1)$$

где

$$\kappa_1 = GT^3 \langle \tau_C \rangle, \quad (2.2a)$$

$$\kappa_2 = \frac{GT^3 \langle \tau_C / \tau_N \rangle^2}{\langle \tau_C / (\tau_N \tau_R) \rangle}, \quad (2.2b)$$

$$G = \frac{k_B^4}{2\pi^2 \hbar^3 v_s},$$

v_s — средняя скорость звука. Через τ_C^{-1} , τ_R^{-1} и τ_N^{-1} обозначены комбинированная скорость релаксации фононов, суммарная скорость релаксации резистивных процессов и скорость нерезистивных нормальных ангармонических процессов, причем

$$\tau_C^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}. \quad (2.3)$$

Символ $\langle \dots \rangle$ расшифровывается как

$$\langle f \rangle = \int_0^{T_b/T} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} f(x) dx.$$

Первое слагаемое κ_1 в формуле Каллавэя (2.1) является стандартным (или регулярным), а второе κ_2 — добавочным, оно описывает специфическую роль нормальных ангармонических процессов.

В ситуации, когда доминируют резистивные процессы ($\tau_N \gg \tau_R$), основным в выражении (2.1) для теплопроводности является первое слагаемое. В то же время в весьма чистых кристаллах при низких температурах, когда теплопроводность достигает максимального значения, интенсивность резистивных процессов меньше, чем N-процессов. В такой ситуации при $\tau_N \ll \tau_R$ и $\tau_C \rightarrow \tau_N$ поведение теплопроводности определяется слагаемым κ_2 и теплосопrotivление

$$W = \frac{1}{\kappa_2} = \frac{\langle \tau_R^{-1} \rangle}{GT^3 \langle 1 \rangle^2} = \sum_j W_j, \quad (2.4)$$

где $\tau_R^{-1} = \sum_j \tau_j^{-1}$.

Согласно (2.4) в рассматриваемом случае теплосопrotivление W явно не зависит от нормальных процессов. Кроме того, вклады в W от различных резистивных процессов суммируются. Подчеркнем, что величина $\kappa \propto \kappa_2$ существенно зависит от степени изотопического беспорядка в решетке, что объясняет сильное подавление теплопроводности в области максимума уже при малых концентрациях "примесных" изотопов (см. конкретные примеры ниже).

Обсудим используемые явные выражения для скоростей релаксации. Во-первых, для граничного рассеяния в режиме диффузного отражения фононов от поверхности образца имеем

$$\tau_b^{-1} = v_s (l_c^{-1} + l_s^{-1}), \quad (2.5a)$$

где

$$v_s^{-1} = \frac{1}{3} [2v_i^{-1} + v_l^{-1}]. \quad (2.5b)$$

Здесь l_c — длина Казимира, а l_s — длина образца (в ее направлении распространяется поток тепла). Для образца с поперечным сечением в виде прямоугольника с площадью S длина $l_c = 1,12\sqrt{S}$ (см., например, [18, 19]).

Процессы рассеяния, связанные с изотопическим беспорядком, характеризуются скоростью релаксации τ_{iso}^{-1} , которая имеет следующий вид (см., например, [4]):

$$\tau_{iso}^{-1} = \xi^2 \frac{\pi \Omega_0}{6} \omega^2 \rho(\omega), \quad (2.6a)$$

где $\xi^2 = \sum_i c_i (\Delta M_i / M)^2$ — параметр изотопического беспорядка, Ω_0 — объем, приходящийся на один атом, а $\rho(\omega)$ — плотность фононных состояний всех мод. В одномодовой модели Каллавэя для описания фононов используется приближение Дебая. Так как $\tau_{iso}^{-1} \sim \omega^2 \rho(\omega)$, то в приближении Дебая, когда $\rho(\omega) \sim \omega^2$, формула (2.6) преобразуется в известную формулу "рэлеевского типа" [20]

$$\tau_{iso}^{-1} = \xi^2 \frac{\Omega_0}{4\pi v_s^3} \omega^4. \quad (2.6b)$$

Для кристаллов с сильным ангармонизмом решетки и квантовых кристаллов может оказаться существенным рассеяние фононов на деформациях решетки вблизи изотопической примеси (см. краткий обзор в [21]). При учете нерегулярности решетки за счет полей околопримесных статических смещений формула (2.6b) для скорости рассеяния сохраняется, однако параметр беспорядка увеличивается, принимая следующий вид [20, 22]:

$$\tilde{\xi}^2 \approx \xi^2 + 2 \sum_i c_i \left(\frac{\Delta \varphi_i}{\varphi} - 6,4\gamma \frac{\Delta r_i}{r} \right)^2. \quad (2.7)$$

Здесь параметры $\Delta \varphi_i / \varphi$ и $\Delta r_i / r$ описывают относительные изменения локальных силовых постоянных и влияние статических смещений атомов, γ — постоянная Грюнауизена. Интересно, что в условиях сильного ангармонизма скорость изотопического рассеяния фононов зависит от температуры, уменьшаясь с ее ростом. Источник этой температурной зависимости — второе слагаемое в формуле (2.7). В классическом пределе величина $\tilde{\xi}^2 \rightarrow \xi^2$, т.е. определяется мерой беспорядка из-за флуктуации масс от узла к узлу решетки.

Перейдем к описанию ангармонических процессов для продольных и поперечных фононных мод. Скорости релаксации из-за U-процессов для фононных мод представляются в форме

$$\tau_U^{(i)-1} = A_U^{(i)} \omega^2 T^m \exp\left(-\frac{B^{(i)}}{T}\right), \quad i = t, l, \quad (2.8)$$

где $m = 1-3$. В области высоких температур $\tau_U^{(i)-1} \sim \omega^2 T$.

Что касается скоростей релаксации из-за нормальных трехфононных процессов, то ситуация следующая. Как

известно, существует проблема релаксации длинноволновых продольных фононов. А именно, в изотропной среде законы сохранения энергии и импульса запрещают процессы, в которых могли бы участвовать три фонона, принадлежащие одной ветви. В этой связи в теории рассматриваются процессы Херринга [23] и Саймонса [24, 25]. В случае процессов Херринга явно учитывается отличие симметрии реального кристалла от изотропной, так что возможным оказывается вырождение акустических поперечных ветвей. В зависимости от симметрии кристалла геометрическое место точек вырождения — поверхность, линия или просто точки. Оно может простираться до границ зоны. В окрестности точек вырождения законы сохранения выполняются и возможно взаимодействие между l -фононом малой частоты с t_1 -фононом одной из вырожденных ветвей с образованием t_2 -фонона другой вырожденной ветви (ветвь t_1 лежит над ветвью t_2). Малость фазового объема для подобных, почти вырожденных частот дает соответствующие относительно высокие степени при частоте продольного фонона в выражении для обратного времени релаксации.

В случае процессов Саймонса речь идет о взаимодействии продольного фонона малой частоты с тепловым продольным фононом с образованием фонона той же поляризации. Как отмечалось выше, для изотропной среды такой процесс невозможен. Однако он может реализоваться, если учесть конечное время жизни теплового фонона.

Как правило, при анализе экспериментов рассматривают механизм релаксации Херринга [23]. При этом для кубических кристаллов скорости релаксации в нормальных процессах определяются соотношениями

$$\tau_N^{(i)-1} = A_N^{(i)} \omega T^4, \quad (2.9a)$$

$$\tau_N^{(i)-1} = A_N^{(i)} \omega^2 T^3. \quad (2.9б)$$

Конкретные представления для скоростей релаксации в случае механизма Саймонса имеются в работах [26, 27].

Обратим внимание на то, что использование представлений для $\tau_U^{(i)-1}$ и $\tau_N^{(i)-1}$ в виде (2.8) и (2.9) фактически ограничивает применение теории областью сравнительно низких температур, порядка температуры максимума T_{\max} теплопроводности. Действительно, при температурах $T > T_{\max}$ вместо экспоненциальной зависимости от T для $\tau_U^{(i)-1}$ должна иметь место зависимость типа степенной. Одновременно изменяется и зависимость $\tau_N^{(i)-1}$ от T : $\tau_N^{(i)-1} \sim T$.

Выше мы пренебрегли вкладом от оптических мод. Эта проблема обсуждается в работах [28, 29] (см. также раздел 2.3).

Приведенные выше формулы для теплопроводности в теории Каллавэя подразумевают, что фононный спектр может быть описан в так называемом одномодовом приближении. Грубо говоря, считается, что тепло переносится в основном продольными модами. Теорию можно обобщить на случай кристаллов с сильно анизотропным фононным спектром и рассматривать парциальные вклады в κ от мод различной поляризации (см. раздел 2.2).

2.1.2. Теплопроводность фторида лития. Первые эксперименты с контролируемым изменением изотопического состава кристаллов выполнил Берман с коллегами [30] на

фториде лития (LiF). Полученные данные анализировались в работе [31] в рамках упрощенной модели Каллавэя (без учета добавочного члена κ_2). Удовлетворительное согласие было получено лишь при выборе значения параметра изотопического беспорядка в 5 раз больше, чем расчетное значение. Позже измерения на LiF были проведены на целом ряде образцов с различным содержанием изотопов лития ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ от 0,01 до 50 % в широком интервале температур от 1 до 300 К [32] (рис. 1). Для измерений использовался метод стационарного продольного теплового потока, погрешность которого в определении абсолютного значения теплопроводности не превышала $\sim 5\%$ при $T < 200$ К. Было установлено, что в области максимума теплопроводности химически очень чистых кристаллов резко меняется с концентрацией изотопов. Этот результат был подтвержден затем в работе [33]. Теоретический анализ данных в [32] проведен в рамках полной одномодовой модели Каллавэя. Скорость изотопического рассеяния определялась по формуле Клеменса (2.6б) за исключением двух изотопически самых чистых образцов, в которых рассеяние фононов на остаточных химических примесях доминирует над рассеянием на изотопах. Поэтому для этих образцов скорость рассеяния на точечных дефектах была выбрана из условия совпадения расчетных значений теплопроводности с экспериментальными. Параметры трехфононных процессов рассеяния, граничного и дислокационного рассеяния были определены из подгонки модели к экспериментальным данным при низких темпе-

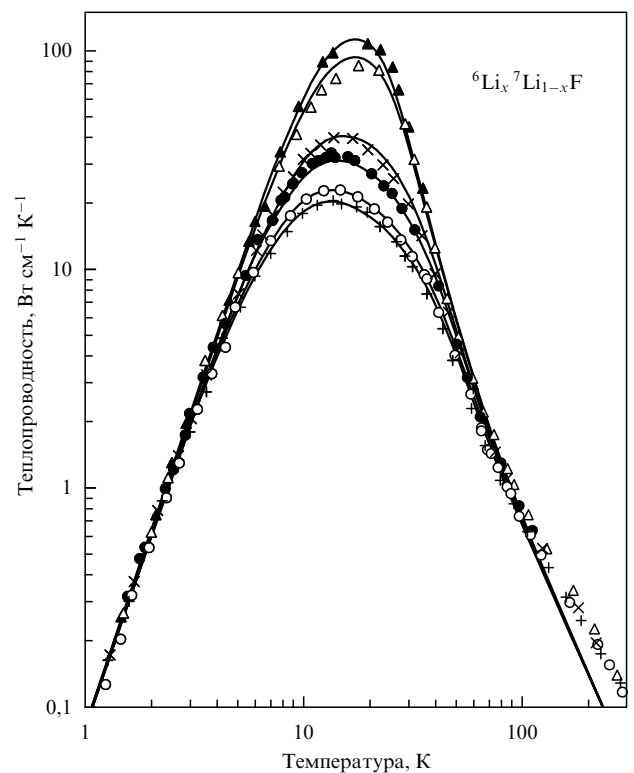


Рис. 1. Теплопроводность как функция температуры для кристаллов LiF с различным содержанием изотопа лития ${}^6\text{Li}$: Δ — 0,01 %, \blacktriangle — 0,02 %, \times — 4,6 %, \circ — 25,0 %, $+$ — 50,1 %, \bullet — 90,4 %. Точки — экспериментальные данные; сплошные линии — расчет по полной модели Каллавэя. Данные для природного состава ($\sim 7,4\%$ ${}^6\text{Li}$) не показаны, поскольку они близки к данным для образца LiF с 90,4 % ${}^6\text{Li}$ ($L_C = 0,51$ см, $T_D = 730$ К, $v_s = 5,0 \times 10^6$ см с^{-1}) [32].

ратурах (ниже 100 К), причем использовался только один набор этих параметров для всех образцов. Как видно из рис. 1, выбранная модель обеспечивает хорошее описание экспериментальных данных при низких температурах. Согласно полной модели Каллавэя сильная чувствительность теплопроводности очень чистых образцов к изотопическим примесям обусловлена резкой концентрационной зависимостью добавочного члена κ_2 в области максимума. Теоретические данные, явно демонстрирующие такой эффект в LiF, представлены на рис. 2.

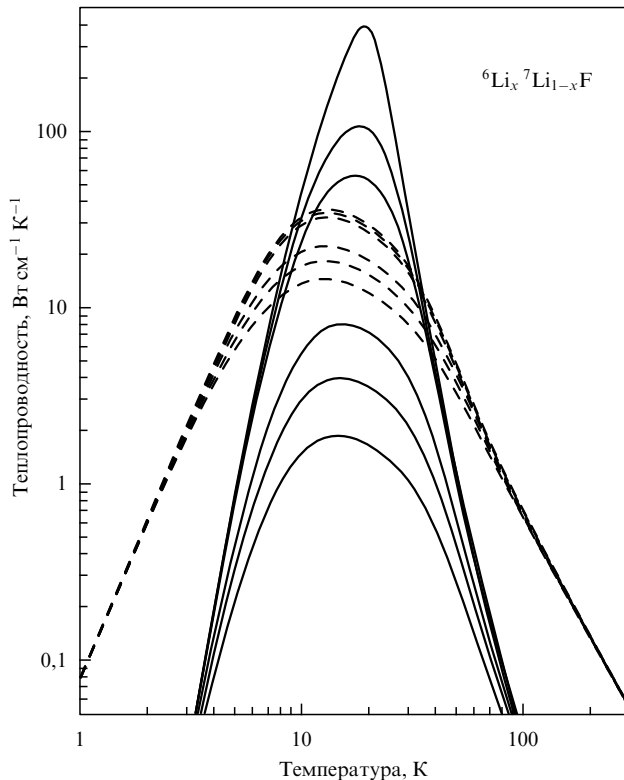


Рис. 2. Температурные зависимости слагаемых $\kappa_1(T)$ и $\kappa_2(T)$ суммарной теплопроводности LiF в полной модели Каллавэя при различных скоростях изотопического рассеяния $\tau_{\text{iso}}^{-1} = A_{\text{iso}} T^4 x^4$, $x = \hbar\omega/k_B T$. Сплошные линии — $\kappa_2(T)$, штриховые — $\kappa_1(T)$. В обоих семействах кривых самая верхняя соответствует параметру $A_{\text{iso}} = 0$, переход при фиксированной температуре на следующую нижележащую кривую соответствует увеличению A_{iso} в последовательности 0,02; 0,05; 0,5; 1,0; 2,0 $\text{c}^{-1} \text{K}^{-4}$ [32].

В работе [32], к сожалению, не принималась во внимание зависимость скорости релаксации фононов τ_{iso}^{-1} от векторов поляризации. Вследствие чего описание τ_{iso}^{-1} является, вообще говоря, некорректным. Дело в том, что в двухатомной решетке LiF со значительно различающимися по массам компонентами легкие атомы лития (по ним варьировался изотопический состав) колеблются преимущественно в оптических модах. Их роль в формировании акустической части спектра менее выражена. Соответствующий эффект в τ_{iso}^{-1} как раз и учитывается посредством векторов поляризации. По причине сказанного количественные оценки скоростей релаксации тепловых фононов LiF требуют уточнения.

2.1.3. Теплопроводность алмаза. Недавно получены экспериментальные данные по теплопроводности алмазов с

различным изотопическим составом [34–38]. Измерения в диапазоне температур от 104 до 1200 К были выполнены с использованием разных экспериментальных методов: оптического миража [34, 37], кратковременного (оптического или лазерного) нагрева [35, 36], температурной волны (вариант "3 ω ") [38]. Они показали, что теплопроводность обогащенного до 99,9 % по ^{12}C алмаза на 50 % выше теплопроводности природного алмаза, в котором содержание изотопа ^{12}C составляет 98,9 %, и при комнатной температуре оказалась самой высокой из всех материалов, когда-либо созданных природой или человеком. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов алмазов представлена на рис. 3, а на рис. 4

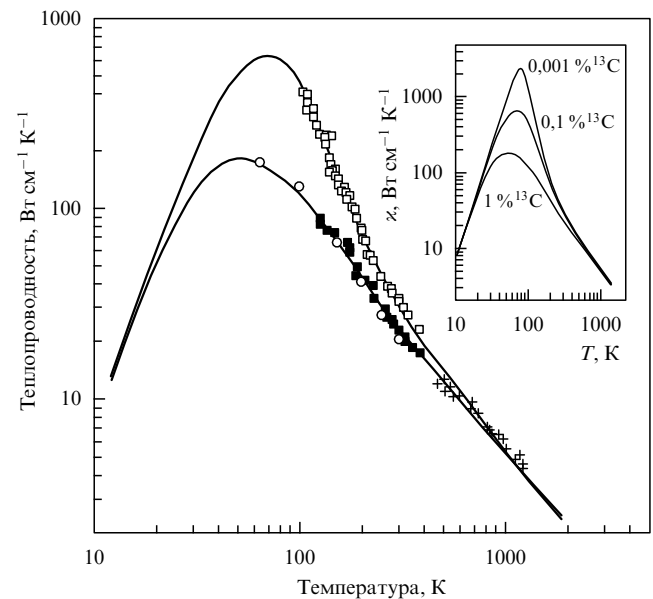


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности алмаза. Данные для природного изотопического состава (1,1 % ^{13}C) показаны темными квадратами, для обогащенного кристалла (0,1 % ^{13}C) — светлыми [37]. Представлены также данные из работ [39] (кружки) и [38] (кресты). Сплошные линии — результаты подгонки модели Каллавэя [6] под экспериментальные данные. На вставке приведены результаты модельных расчетов $\kappa(T)$ для алмаза с разным содержанием ^{13}C .

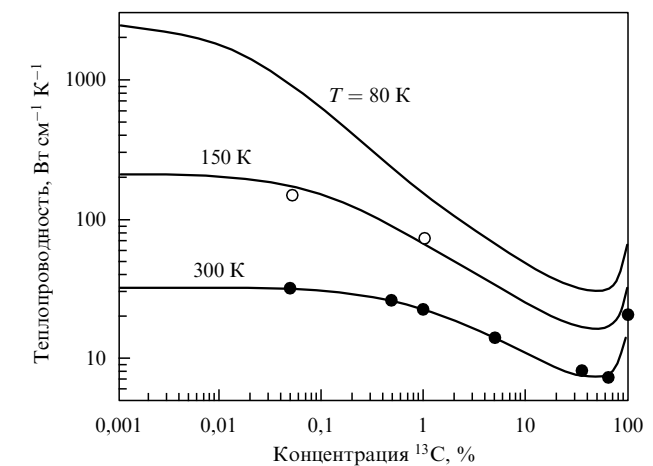


Рис. 4. Теплопроводность алмаза как функция концентрации изотопа ^{13}C при различных температурах. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по теории Каллавэя [37].

показано изменение теплопроводности с концентрацией изотопа ^{13}C при фиксированной температуре.

Дебай в 1914 г. дал качественное объяснение высокой теплопроводности алмаза [40]. Причина заключается в том, что алмаз обладает исключительно сильной межатомной связью, малой атомной массой и простой структурой кристаллической решетки со слабым ангармонизмом. Согласно теории Лейбфрида и Шлеманна [41] (см. также [39]) теплопроводность при температурах $T > T_D$ можно представить в виде

$$\kappa(T) = VM\Omega^{1/3} \frac{T_D^3}{T\gamma^2},$$

где B — константа, не зависящая от параметров материала, а γ — постоянная Грюнрайзена. Отсюда непосредственно видно, что величина теплопроводности определяется фактором $M\Omega^{1/3}T_D^3$, который максимален для кристаллов из легких элементов с сильной межатомной связью, поскольку доминирует член T_D^3 . Среди твердых тел алмаз обладает самой высокой температурой Дебая $T_D \approx 1845$ К. В силу этого комнатная температура является для него низкой, и поэтому трехфононные процессы с перебросом квазиимпульса, которые ограничивают теплопроводность большинства неметаллических кристаллов при комнатной температуре, оказываются в значительной степени "вымороженными". В теплопроводности алмаза при комнатной температуре в отличие от многих других материалов преобладают нормальные трехфононные процессы и рассеяние на дефектах решетки, включая "примесные" изотопы.

В работе [37] выполнен анализ экспериментальных данных в рамках теории Каллауэя [6] с использованием фактически одномодового приближения. Оказалось, что при подходящем подборе частотных зависимостей для ангармонических процессов удается хорошо аппроксимировать как температурные, так и концентрационные зависимости теплопроводности (см. рис. 3 и 4). При этом заметный рост теплопроводности изотопически обогащенного алмаза при комнатной температуре происходит на фоне существенного влияния нормальных процессов на релаксацию фононов.

С использованием соотношений (2.24) можно непосредственно объяснить значительное изменение теплопроводности высокообогащенных кристаллов алмаза при комнатной температуре. В этой области $\tau_N \ll \tau_R$ и $\tau_C \rightarrow \tau_N$. И в такой ситуации для теплопроводности справедливо соотношение (2.4). На это обстоятельство было указано в работах [42, 43] (см. также [5]). При этом можно непосредственно выделить вклад в теплосоппротивление ΔW , связанный с изотопическим рассеянием. На рисунке 5, заимствованном из [42], представлены результаты соответствующих расчетов теплопроводности с разным содержанием изотопов в одномодовом приближении. Видно, что экспериментальные данные для концентраций 0,07 и 0,5 % ^{13}C удовлетворительно объясняются изотопическим рассеянием.

2.2. Обобщенная модель Каллауэя: анизотропный спектр

2.2.1. Основные соотношения.

В случае кристаллов с сильно анизотропным фононным спектром, например, как у германия и кремния, из-за различия в дисперсии продольных и поперечных ветвей фононного спектра

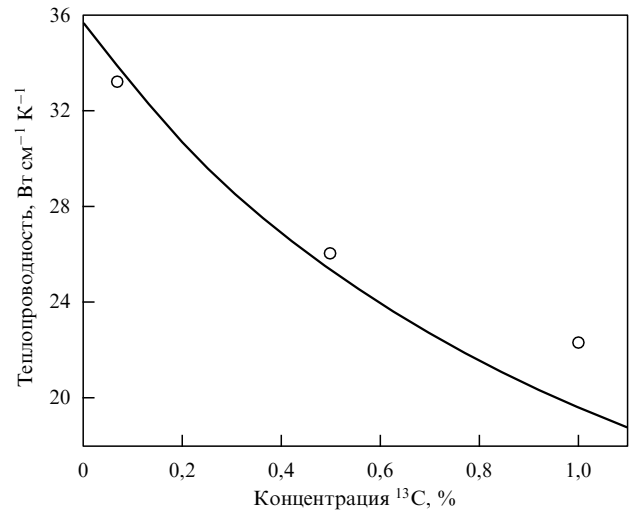


Рис. 5. Зависимость теплопроводности алмаза от концентрации изотопа ^{13}C . Точки — экспериментальные данные [34], сплошная линия — результаты расчета [42]. $T = 300$ К, $T_D = 1845$ К, $v_s = 1,18 \times 10^6$ см с^{-1} .

выражения для времени релаксации и скорости оказываются существенно разными для фононов разных поляризации. В силу этого для описания теплопроводности при температурах вблизи максимума $\kappa(T)$ и выше вместо одномодового приближения уместно использовать представления, в которых такая анизотропия явно учтена. В работе [44] предложено обобщенное выражение для $\kappa(T)$ в рамках теории [6]. При этом учитывались парциальные вклады от продольных l - и поперечных t -мод.

Для кубического кристалла в случае, когда градиент температуры существует вдоль одной из кристаллографических осей, теплопроводность определяется как

$$\kappa = \kappa_t + \kappa_l, \quad (2.10)$$

$$\kappa_i = \gamma_i \frac{k_B^4}{2\pi^2 \hbar^3 v_i} T^3 \left[\langle \tau_C^{(i)} \rangle + \frac{\langle \tau_C^{(i)} / \tau_N^{(i)} \rangle^2}{\langle \tau_C^{(i)} / (\tau_N^{(i)} \tau_R^{(i)}) \rangle} \right]. \quad (2.11)$$

Здесь $i = t, l$; v_i — групповая скорость звука. γ_i равно $2/3$ и $1/3$ соответственно в случаях поперечных и продольных мод. Угловые скобки обозначают следующий интеграл:

$$\langle f_i \rangle = \int_0^{T_D^{(i)}/T} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} f_i(x) dx,$$

где верхний предел $T_D^{(i)} = \hbar\omega_i/k_B$, ω_i — дебаевская частота для поляризации i .

В предположении, что различные релаксационные механизмы неравновесных фононов действуют независимо друг от друга, имеем

$$\tau_R^{(i)-1} = \tau_b^{-1} + \tau_{\text{iso}}^{-1} + \tau_U^{(i)-1}. \quad (2.12)$$

В формуле (2.12) τ_b , τ_{iso} и $\tau_U^{(i)}$ — времена релаксации фононов, обусловленные соответственно рассеянием на границах образца, упругим рассеянием, вызванным изотопическим беспорядком, а также неупругими ангармоническими процессами с перебросом. Обратим внимание на то, что частотная зависимость скорости изотопи-

ческого рассеяния поперечных мод в германии и кремнии, вообще говоря, нестандартная. Поскольку $\tau_{iso}^{-1} \sim \omega^2 \rho(\omega)$, то в районе сильной частотной зависимости t -мод скорость рассеяния изменяется быстрее, чем ω^4 . Так, в случае германия парциальный спектр этих мод имеет резкий пик на частоте 2,4 ТГц. Спектр же l -мод локализован на заметно больших частотах ~ 6 ТГц [45]. Тем не менее поскольку в теории для динамики решетки используется приближение Дебая, то скорость τ_{iso}^{-1} выбиралась в форме (2.66). Параметры изотопического рассеяния в расчетах не варьировались.

Напомним также, что в случае, когда N-процессы протекают медленнее, чем резистивные процессы рассеяния фононов, основным является первое слагаемое в уравнении (2.1). В противоположном случае теплопроводность определяется вторым слагаемым.

2.2.2. Теплопроводность германия и кремния. Впервые эффект изотопического беспорядка в теплопроводности был обнаружен Джеболом и Халом [3], которые нашли, что теплопроводность кристалла германия, обогащенного до 95,8 % по изотопу ^{74}Ge , в максимуме примерно в 3 раза больше, чем германия с природным изотопическим составом. Параметр изотопического беспорядка для обогащенного образца был примерно в 15 раз меньше, чем для природного. Интересно, что Каллауэй в работе [6], где он сформулировал модель решеточной теплопроводности, получил вполне удовлетворительное теоретическое описание экспериментальных данных работы [3] для температур от 3 до 100 К, за исключением области вблизи максимума теплопроводности, используя одно-модовое приближение. Одной из основных причин расхождения теории и эксперимента было неадекватное использование дебаевской модели для германия, который является материалом с сильной дисперсией поперечных фононов. Подобная ситуация имеет место и для кремния. Позже Голланд [46] получил хорошее описание экспериментальных данных по теплопроводности германия, включая данные по изотопически модифицированному германию из работы [3], в широком температурном интервале. Он использовал модель, в которой учитывался только "регулярный" член $\chi_1(T)$ (т.е. не учитывались нормальные процессы) с отдельными вкладами различных фононных ветвей. Поэтому найденные им значения для времен релаксации ошибочны.

Недавно в работе [47] были получены прецизионные данные по теплопроводности кристаллов германия с различным изотопическим составом, и в том числе почти моноизотопного ^{70}Ge с обогащением 99,99 %, в широком интервале температур от 2 до 300 К (рис. 6). Измерения были выполнены на образцах, имевших форму прямоугольных параллелепипедов с размерами примерно $0,25 \times 0,25 \times 4,0$ см, методом стационарного продольного потока. Погрешность в определении абсолютного значения теплопроводности не превышала 2 % при $T < 200$ К. Для образца изотопически чистого германия $^{70}\text{Ge}(99,99\%)$ теплопроводность в максимуме при температуре 15 К составляет около $110 \text{ Вт см}^{-1} \text{ К}^{-1}$, что примерно в 8,1 раза выше, чем теплопроводность германия природного изотопического состава. Отсюда следует, что в природном германии при температурах вблизи максимума тепловое сопротивление определяется практически полностью (на 85 %) рассеянием фононов на изотопах. При комнатной температуре

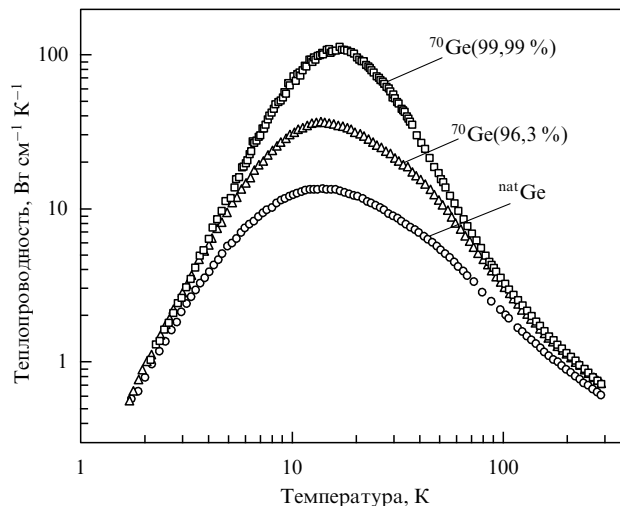


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности вдоль направления [100] монокристаллов германия с различным изотопическим составом [47]. $L_C = 0,28$ см, $T_D = 375$ К, $v_s = 3,5 \times 10^5$ см с $^{-1}$.

теплопроводность ^{70}Ge на 20 % выше, чем природного германия, и в пределах экспериментальной погрешности совпадает с теплопроводностью обогащенного до 96,3 % ^{70}Ge .

Выполненные на уникальном кристалле $^{70}\text{Ge}(99,99\%)$ и на других кристаллах германия с контролируемым изотопическим составом измерения $\chi(T)$ позволили детально исследовать изотопический эффект в теплопроводности [44, 47]. Параметры исследованных образцов приведены в табл. 1 и 2.

В работе [44] для описания граничного и изотопического рассеяния использовались соотношения (2.5) и (2.6). Оказалось, что в рамках обобщенной модели

Таблица 1. Изотопический состав образцов германия, исследованных в работах [44, 47]

| Образец | ^{70}Ge , % | ^{72}Ge , % | ^{73}Ge , % | ^{74}Ge , % | ^{76}Ge , % | ξ^2 , 10^{-5} | M , а.е.м. |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| $^{70}\text{Ge}(99,99)$ | $\geq 99,99$ | $\leq 0,01$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,008 | 69,924 |
| $^{70}\text{Ge}(96,3)$ | 96,3 | 2,1 | 0,1 | 1,2 | 0,3 | 7,75 | 70,035 |
| $^{70}\text{Ge}(95,6)$ | 95,6 | 3,8 | 0,0 | 0,6 | 0,0 | 4,84 | 70,02 |
| ^{74}Ge | 0,7 | 1,1 | 1,6 | 95,8 | 0,8 | 3,69 | 73,87 |
| ^{76}Ge | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 13,7 | 86,0 | 8,76 | 75,64 |
| natGe1 | 21,23 | 27,66 | 7,73 | 35,94 | 7,44 | 58,9 | 72,59 |
| natGe2 | 21,23 | 27,66 | 7,73 | 35,94 | 7,44 | 58,9 | 72,59 |
| $^{70/76}\text{Ge}$ | 43 | 2 | 0, | 7 | 48 | 154 | 73,12 |

Таблица 2. Геометрия образцов германия, исследованных в работах [44, 47]. (Аббревиатура O обозначает кристаллографическую ось, близкую по направлению к длинному ребру образца, а l — отклонение его от этой оси, град.)

| Образец | O/l | a , мм | b , мм | l , мм |
|-------------------------|--------|----------|----------|----------|
| $^{70}\text{Ge}(99,99)$ | 100/6 | 2,20 | 2,50 | 40 |
| $^{70}\text{Ge}(96,3)$ | 100 | 2,50 | 2,50 | 40 |
| $^{70}\text{Ge}(95,6)$ | 110/27 | 1,25 | 1,49 | 14 |
| ^{74}Ge | 100/0 | 1,57 | 1,30 | 25,4 |
| ^{76}Ge | 100/2 | 1,27 | 2,54 | 35 |
| natGe1 | 100/0 | 2,46 | 2,50 | 40 |
| natGe2 | 100/0 | 1,30 | 1,30 | 15 |
| $^{70/76}\text{Ge}$ | 110/11 | 2,02 | 2,00 | 23 |

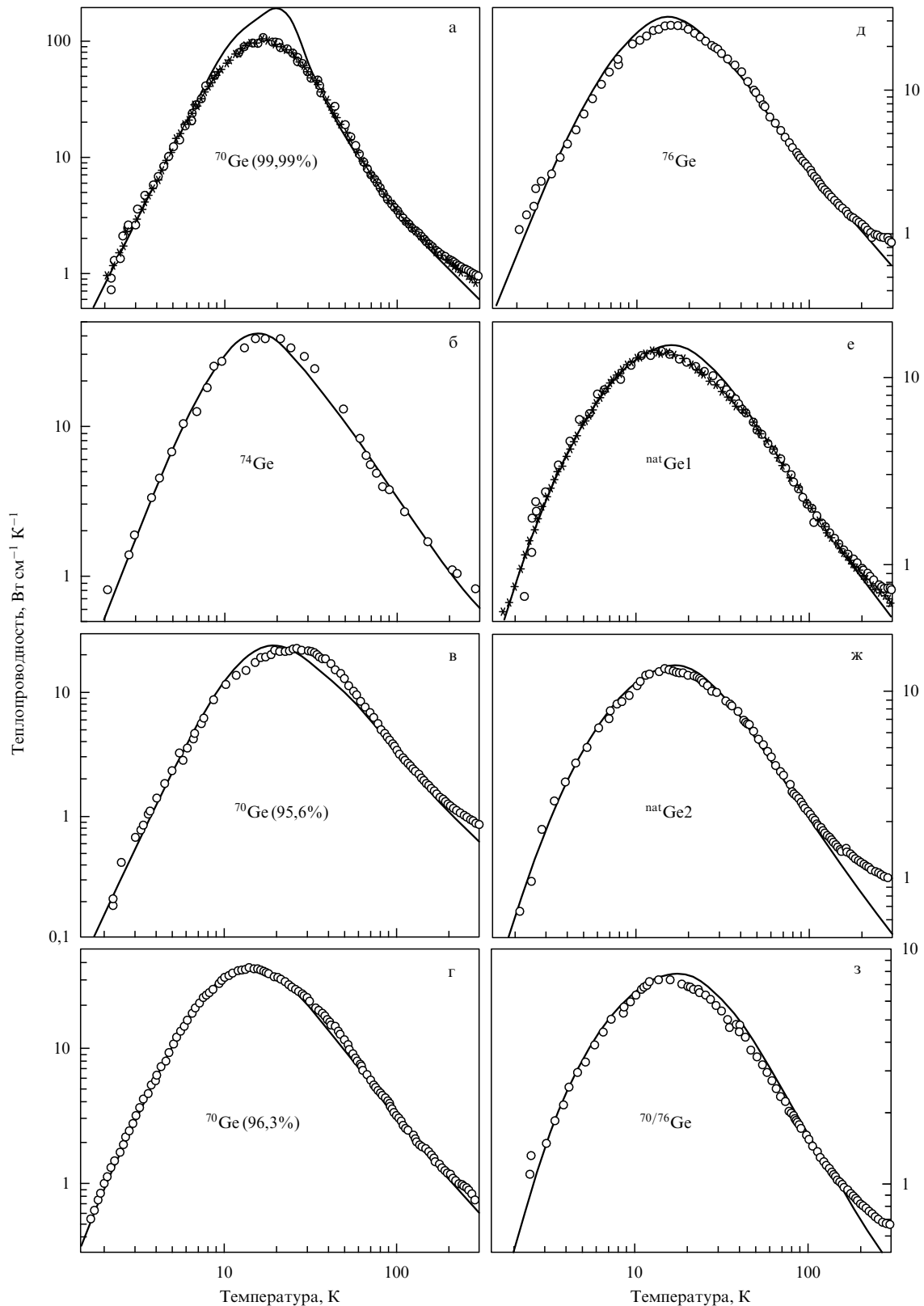


Рис. 7. Теплопроводность монокристаллов германия с различным изотопическим составом. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — теоретические данные [44]. Экспериментальные данные для образца ^{74}Ge взяты из работы [3].

Каллава температурную зависимость теплопроводности удается удовлетворительно описать с использованием одного и того же набора подгоночных параметров для ангармонических процессов для всех кристаллов германия. А именно,

$$\begin{aligned}
 A_{\text{N}}^{(i)} &= 2 \times 10^{-13} \text{ K}^{-4}, & A_{\text{U}}^{(i)} &= 1 \times 10^{-19} \text{ K}^{-4}, \\
 A_{\text{N}}^{(j)} &= 2 \times 10^{-21} \text{ cK}^{-3}, & A_{\text{U}}^{(j)} &= 5 \times 10^{-19} \text{ cK}^{-3}, \\
 B^{(i)} &= 55 \text{ K}, & B^{(j)} &= 180 \text{ K}.
 \end{aligned}
 \quad (2.13)$$

Значения $B^{(i)}$ коррелируют с температурами Дебая для t - и l -мод и по порядку величины равны $T_D^{(i)}/2$.

На рисунке 7 представлены экспериментальные данные для образцов германия с различным изотопическим составом и результаты их теоретической подгонки с использованием обобщенной модели Каллавэя, т.е. при раздельном учете вкладов различных фононных поляризации как для регулярного κ_1 , так и для добавочного члена κ_2 .

Согласно полученным результатам для парциальных времен релаксации во всем интервале температур поведение $\kappa(T)$ в существенной мере определяется нормальными ангармоническими процессами. При этом учет U -процессов с участием продольных мод позволяет корректно описать уменьшение теплопроводности справа от максимума. Рассмотрение парциальных вкладов от t - и l -мод в $\kappa(T)$ позволяет также описать нетривиальное изменение положения максимума теплопроводности при варьировании изотопического состава (см. раздел 2.2.3).

Отметим также, что описание с помощью единого набора параметров экспериментальных данных в районе максимума $\kappa(T)$ при $T \sim T_{\max}$ для высокообогащенных образцов несколько хуже, чем для образца с природным изотопическим составом и образца, содержащего 50% ^{70}Ge и 50% ^{76}Ge . По-видимому, это связано с тем, что при температурах $T \sim T_{\max}$ имеет место интерференция между процессом рассеяния на изотопах и ангармоническим процессом рассеяния фононов. В теории же Каллавэя различные процессы рассеяния считаются независимыми друг от друга.

В работе [48] сообщается о результатах измерения теплопроводности изотопически обогащенного до 99,86% по изотопу ^{28}Si массивного кристалла кремния. Теплопроводность измерялась методом стационарного продольного теплового потока на образцах в форме стержней в диапазоне температур от 2 до 310 К. Образец, обогащенный изотопом ^{28}Si , имел средний диаметр 0,237 см и длину примерно 3 см, а соответствующие размеры для образца с природным изотопическим составом были 0,245 см и $\sim 2,6$ см. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 8. Здесь же приведены полученные ранее в работе [49] методом кратковременного оптического нагрева данные по теплопроводности тонких пленок кремния с различным изотопическим составом. При относительно высоких температурах имеется совпадение данных разных методик, однако вблизи 100 К, где оптические данные становятся мало надежными, наблюдается значительное различие. По оценкам авторов [48] экспериментальная погрешность для массивных образцов не превышает 10% за исключением данных вблизи максимума теплопроводности, где погрешность может достигать 25%.

Следует отметить неожиданно высокие экспериментальные значения теплопроводности изотопически обогащенного массивного кристалла кремния. Так, в максимуме теплопроводность обогащенного кристалла примерно в 6 раз выше, чем природного кремния, а при комнатной температуре она увеличивается по сравнению с теплопроводностью природного кремния на 60%. Эти данные требуют, по нашему мнению, независимой проверки.

Для германия и кремния, как уже отмечалось, согласно нейтронным экспериментам в единицах ион-

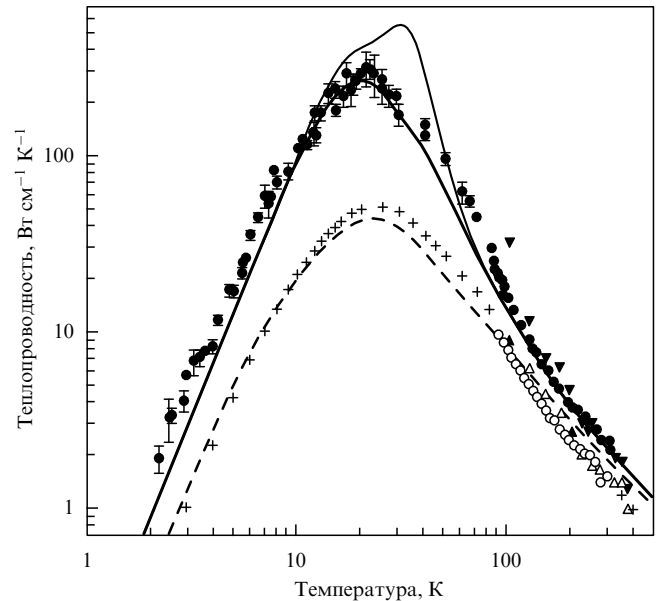


Рис. 8. Изотопический эффект в теплопроводности кремния [48]: \bullet и \circ — экспериментальные данные массивных монокристаллов кремния, изотопически обогащенного до 99,86% ^{28}Si , и $^{\text{nat}}\text{Si}$; \blacktriangledown и \triangle — экспериментальные данные для пленок из ^{28}Si и $^{\text{nat}}\text{Si}$ из работы [49]; \times — рекомендованные для $^{\text{nat}}\text{Si}$ значения из справочника [50]. Тонкие сплошная и штриховая линии — теоретические результаты для ^{28}Si и $^{\text{nat}}\text{Si}$ из работы [49]. Толстая сплошная линия — результат расчета в рамках той же модели с использованием реального параметра $\xi^2 = 2,33 \times 10^{-6}$ для образца кремния, высокообогащенного ^{28}Si . Для $^{\text{nat}}\text{Si}$ параметр $\xi^2 = 201 \times 10^{-6}$.

ной плазменной частоты фононные дисперсионные кривые весьма близки во всем объеме зоны Бриллюэна [51]. По теоретическим оценкам параметры эффективного силового взаимодействия также близки по величине. Поэтому можно определить параметры ангармонических релаксационных процессов для кремния, опираясь на результаты для германия. Здесь в первую очередь нужно учесть перенормировку эффективных дебаевских температур: $T_D(\text{Si})/T_D(\text{Ge}) = 1,75$. Кроме того, следует учесть, что параметр A_N определяется как

$$A_N \propto \frac{\gamma^2}{Ma^2 T_D^5}.$$

Принимая во внимание близость эффективных параметров Грюнайзена, постоянных решетки, а также силовых констант, получаем, что $A_N(\text{Si})/A_N(\text{Ge}) \approx (M_{\text{Si}}/M_{\text{Ge}})^{3/2}$. Иными словами, для оценок достаточно учесть только различие в массах германия и кремния. Что касается параметра A_U , то его зависимость от T_D определяется следующим обстоятельством. А именно, квадрат матричного элемента для ангармонического фононного процесса должен быть пропорционален произведению энергий соответствующих мод. При этом два из трех фононов имеют энергию порядка $T_D^{(i)}$, вследствие чего $A_U^{(i)} \propto T_D^{(i)-2}$. Изложенная процедура определения ангармонических параметров для кремния позволила удовлетворительно описать экспериментальные данные для природного и обогащенного до 99,9% по ^{28}Si составов [48, 49].

Приведенные выше значения ангармонических параметров (2.13) использовались нами также при обсуждении экспериментальных результатов по термоэдс для германия (см. раздел 3).

2.2.3. Теплопроводность германия в области максимума.

На рисунке 9 приведены теоретические данные, которые иллюстрируют температурную зависимость теплопроводности t - и l -мод в кристаллах германия с различным изотопическим составом. Зависимости имеют максимумы при $T_{\max}^{(l)} = 18$ К и $T_{\max}^{(t)} = 12$ К для образца ^{70}Ge (99,99 %). Для этого образца основной вклад в $\kappa(T)$ непосредственно в районе максимума полной теплопроводности связан с l -модами. При этом вклады от "быстрых" длинноволновых (t_1) и "медленных" коротковолновых (t_2) поперечных фононов сравнимы. Однако в теплопроводности образца ^{70}Ge (96,3 %) доминируют t_1 -моды, поскольку вклад l -мод, а также t_2 -мод оказывается в значительной мере подавленным из-за изотопического рассеяния. Этим обстоятельством объясняется также понижение температуры максимума на ~ 4 К для образца ^{70}Ge (96,3 %) по сравнению с ^{70}Ge (99,99 %) [52]. В случае природного германия в условиях достаточно сильного изотопического рассеяния роль l -мод несколько возрастает относительно t -мод, и максимум смещается на доли кельвина в сторону больших температур.

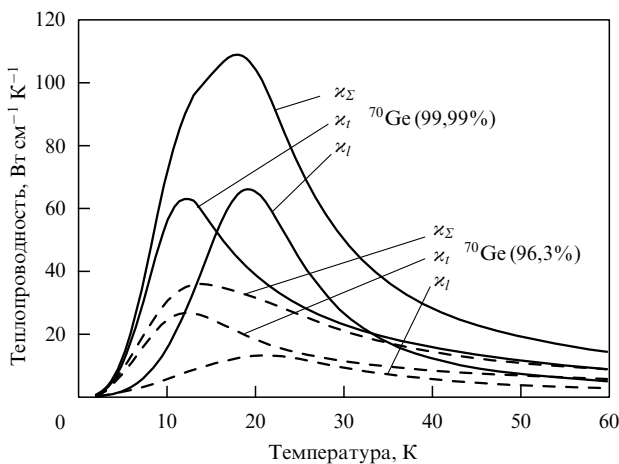


Рис. 9. Вклады поперечных и продольных фононов в теплопроводность монокристаллического германия с обогащением 99,99 % (сплошные линии) и 96,3 % (штриховые линии) по изотопу ^{70}Ge [52].

На рисунке 8 приведены теоретические данные для кремния, высокообогащенного изотопом ^{28}Si , заимствованные из [49]. Рецепт их получения изложен в разделе 2.3. Для кремния эффективная дебаевская температура в 1,75 раза выше, чем для германия. В результате этого температуры $T_{\max}^{(l)}$ и $T_{\max}^{(t)}$ максимумов парциальных теплопроводностей выше примерно на 10 К.

Обратим внимание на то, что на положение максимумов теплопроводности существенно влияет уровень обработки поверхности. Для германия роль диффузного и зеркального рассеяния фононов на границах образца проанализирована в [44, 53]. В совершенных высокообогащенных образцах при $T \geq 4$ К обнаружено отклонение от кнудсеновского течения потока фононов, когда большинство столкновений происходит со стенками. Возникающие отклонения объяснены (и подкреплены количественными оценками) тем, что начинает проявляться режим вязкого пуазейлевского течения фононного газа [53]. Суть дела в том, что в случае весьма совершенных моноизотопических кристаллов влияние статических дефектов и изотопического беспорядка на структуру

неравновесной функции распределения фононов завуалировано за счет ангармонических N-процессов. При этом резистивными являются только процессы рассеяния на стенках образца. Однако вследствие более частых нерезистивных N-процессов эффективно возрастает транспортная длина свободного пробега фононов как $\sim d^2/l_N$. Ранее проявление пуазейлевского режима четко наблюдалось только в кристаллах твердого гелия. Вопрос о проявлении гидродинамического режима в связи с проблемой второго звука анализировался в случае кристаллов NaF и Bi, в которых отсутствует изотопический механизм рассеяния. Соответствующие результаты обсуждаются в книге Бермана [17].

2.2.4. Влияние изотопического беспорядка на процессы рассеяния фононов с перебросом.

При теоретическом анализе экспериментов в рамках обобщенной модели Каллауэя выше предполагалась независимость различных процессов рассеяния неравновесных фононов. В целом описание экспериментов вполне удовлетворительное. Однако в [44] для изотопических смесей германия, а именно для природного состава и предельно изотопически разупорядоченного $^{70/76}\text{Ge}$, содержавшего 50 % ^{70}Ge и 50 % ^{76}Ge , обнаружено систематическое расхождение между теорией и экспериментом справа от максимума теплопроводности.

Опираясь на соотношения (2.10)–(2.12), мы дополнительно проанализировали экспериментальные результаты для температур ниже 60 К. Были уточнены значения параметров неупругого ангармонического рассеяния фононов. Оказалось, что по мере роста изотопического беспорядка, т.е. параметра ξ^2 , интенсивность ангармонических процессов с перебросом увеличивается. При этом фигурирующая в выражении (2.8) для скорости релаксации τ_U^{-1} величина экспоненциального фактора B уменьшается, а величина предэкспоненциального множителя A возрастает. Данный результат можно объяснить следующим образом. В регулярной моноизотопической решетке в интервале температур, где неупругие U-процессы вымерзают, стационарное распределение неравновесных фононов $\Phi(\mathbf{q})$ по импульсам должно быть *анизотропным*. Это связано с тем, что неравновесные фононы, согласно вариационному принципу, должны "уходить" из тех областей зоны Бриллюэна, где их рассеяние наиболее эффективное. В кристаллах с изотопическим беспорядком упругое *изотропное* рассеяние на изотопах подавляет анизотропию распределения $\Phi(\mathbf{q})$, т.е. делает ее "более изотропной", в результате чего интенсивность U-процессов усиливается с ростом параметра ξ^2 .

Подчеркнем, что еще в работе [54] была поставлена проблема специфической роли продольных длинноволновых фононов в теплопроводности. В [23] (см. также [9]) показано, что в реальных анизотропных кристаллах имеются некоторые области в пространстве квазиимпульсов, в которых подобные l -фононы могут распадаться за счет процессов типа $l + t' \rightarrow t''$. Для t -мод такие процессы возможны и в случае изотропной системы. При этом согласно вариационному принципу в идеальной системе неравновесные фононы должны быть распределены в зоне Бриллюэна таким образом, чтобы роль только что указанных процессов частично подавлялась. Интересно, что согласно нашим результатам при переходе от практически регулярного образца ^{70}Ge (99,99 %) к

изотопически загрязненным образцам время жизни l -мод уменьшается сильнее, чем l -мод.

Итак, анализ экспериментальных данных для кристаллов германия с различным изотопическим составом показывает, что в области максимума теплопроводности интенсивность ангармонических процессов с перебросом увеличивается с ростом параметра изотопического беспорядка ξ^2 . Это означает, что, по крайней мере, вблизи максимума процессы упругого рассеяния из-за изотопического беспорядка и неупругого ангармонического рассеяния с перебросом не являются независимыми.

2.3. Вариационный метод

2.3.1. Вариационный принцип. В рамках кинетического уравнения на основе вариационного принципа строгая теория фоновой теплопроводности была построена Займаном. Она изложена в его известной монографии [9] и не потеряла до сих пор актуальности.

В этой теории кинетическое уравнение линеаризуется путем замены в полевом члене чисел заполнения для фоновых мод $n(l)$ на их равновесные значения $n_0(l)$ ($l \equiv \{\mathbf{q}, j\}$). Одновременно в интеграле столкновений возникает функция $\Phi_x(l)$, которая характеризует малые отклонения от равновесия. В низшем порядке по температурному градиенту

$$n(l) = n_0(l) + \Phi_z(l)n_0(l)[n_0(l) + 1] \frac{\partial T_z}{\partial z}. \quad (2.14)$$

При этом функция Φ_z удовлетворяет уравнению вида

$$X_z(l) = - \sum_{j'} \int d\mathbf{q}' P(l, l') \Phi_z(l'), \quad (2.15)$$

где

$$X_z(l) = \frac{\hbar\omega(l)}{k_B T^2} n_0(l)[n_0(l) + 1] v_z(l). \quad (2.16)$$

Что касается фактора $P(l, l')$, то он представляет собою матричный элемент оператора рассеяния между состояниями l и l' . Согласно принципу микроскопической обратимости $P(l, l') = P(l', l)$. В рассматриваемом случае оператор P состоит из трех членов, которые описывают рассеяние фононов на границах образца, ангармоническое взаимодействие и влияние изотопического беспорядка.

Приведем явное выражение для той части $P(l, l')$, которая характеризует изотопическое рассеяние. Имеем [20]

$$\begin{aligned} \delta P(l, l') &= \frac{\Omega_0 \xi^2}{8\pi^2} \omega(l)\omega(l') |e(l)e(l')|^2 n_0(l)[n_0(l') + 1] \times \\ &\times \delta[\omega(l) - \omega(l')]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Теплопроводность задается равенством

$$\kappa(T) = - \frac{k_B T^2}{8\pi^3} \sum_j \int d\mathbf{q} \chi(l) \Phi(l). \quad (2.18)$$

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

$$W = \frac{8\pi^3}{k_B T^2} \frac{\sum_{ij'} \iint d\mathbf{q} d\mathbf{q}' \Phi(l) P(l, l') \Phi(l')}{(\sum_j \int d\mathbf{q} X(l) \Phi(l))^2}. \quad (2.19)$$

Отметим, что согласно вариационному принципу функция $\Phi_z(l)$, удовлетворяющая кинетическому уравнению (2.15), реализует минимум выражения (2.19).

Как правило, пробную функцию выбирают в виде разложения по некоторому набору функций $\{\varphi_r\}$ с коэффициентами η_r , которые требуется найти. Соответствующая система уравнений относительно η_r имеет вид

$$X_r = \sum_{r'} P_{rr'} \eta_{r'}, \quad (2.20)$$

где X_r и $P_{rr'}$ — матричные элементы операторов X и P в системе функций $\{\varphi_r\}$. Конкретный выбор функций в методе моментов изложен в приложении А.

2.3.2. Теплопроводность германия и кремния. Результаты, полученные решением кинетического уравнения. В случае германия и кремния нам известны всего две работы [55] и [56], в которых выполнены микроскопические расчеты теплопроводности на основе теории Займана. В [55] проведены интересные и содержательные расчеты для германия при детальном рассмотрении роли различного типа ангармонических N- и U-процессов ($t + t \rightarrow l$, $t + l \rightarrow l$, $l + l \rightarrow l$). Одновременно учитывалось граничное и изотопическое рассеяние. Авторы использовали изотропную непрерывную модель для описания в аналитическом виде как фононов, так и ангармонического взаимодействия. Вклад от оптических мод не анализировался. Кинетическое уравнение решалось в многомоментном приближении, причем полагалось

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

В расчетах в разложении по моментам учитывалось несколько первых членов.

Согласно результатам работы [55] в теплопроводности германия доминирующая роль принадлежит поперечным фононам. В области температур справа от максимума уже при температурах, близких к 60 К, вклады от N- и U-процессов сравниваются. При дальнейшем росте температуры преобладают процессы с перебросом. Для германия с природным изотопическим составом в этой же работе определен вклад от изотопического рассеяния при различных температурах.

Теплопроводность кристаллов германия и кремния с разным изотопическим составом исследовалась также весьма подробно в работе [12]. Авторы развили модель анизотропного парного межатомного взаимодействия и в ее рамках описали фоновые спектры, тепловое расширение, а также ангармоническое взаимодействие фононов. Кинетическое уравнение решалось итерационным методом. При этом подробно проанализирована роль акустических и оптических мод продольного и поперечного типа. Оказалось, что справа от максимума вклады от акустических t - и l -мод в $\kappa(T)$ одного порядка. Вклад от оптических мод в релаксацию акустических фононов становится существенным уже при $T \geq 100$ К, что согласуется с результатами работы [56] (табл. 3). Для природного германия вклады от рассеяния на границе и изотопах составляют относительно полного теплосопrotивления около 10 % при 100 К и 3 % при 300 К, т.е. малы.

Как уже отмечалось, недавно в работе [49] были впервые выполнены измерения теплопроводности тон-

Таблица 3. Теплопроводность германия с природным изотопическим составом ($\text{Вт см}^{-1} \text{К}^{-1}$). κ_{all} — теплопроводность с учетом вкладов в трехфононные процессы как акустических, так и оптических фононов; $\kappa_{\text{b+iso}}$ — теплопроводность при учете только граничного рассеяния и рассеяния на изотопах; κ_{acoust} — теплопроводность без учета рассеяния на оптических фононах [12]

| T, K | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 | 100 | 300 | 500 | 900 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| κ_{all} | 9,9 | 10,3 | 8,6 | 6,78 | 4,63 | 3,08 | 2,21 | 0,55 | 0,31 | 0,16 |
| $\kappa_{\text{b+iso}}$ | 10,0 | 12,1 | 14,5 | 16,1 | 17,7 | 18,3 | 19,5 | 23,0 | 23,4 | 24,1 |
| κ_{acoust} | 9,9 | 10,3 | 8,6 | 6,78 | 4,90 | 3,52 | 2,49 | 0,85 | 0,52 | 0,29 |

ких пленок кремния с различным изотопическим составом в интервале температур от 100 до 375 К. В работе [56] проведен теоретический анализ полученных данных. Вклад в теплосоппротивление из-за изотопического рассеяния был оценен на основе соотношений (2.19) и (2.17). Существенно, что расчеты выполнены с использованием реального спектра фононов и, что самое главное, разумного вида функции распределения неравновесных фононов Φ . В первую очередь авторы использовали функцию Φ в стандартном виде

$$\Phi_z(l) \propto q_z. \quad (2.21)$$

Однако при таком выборе функция Φ не является периодической и некорректно описывает вклад от оптических фононов (для них групповая скорость может быть отрицательной). Нужным требованиям отвечает Φ , вообще говоря, в форме

$$\Phi_z(l) \propto \omega(l)v_z. \quad (2.22)$$

На рисунке 10 приведены четыре теоретические кривые и экспериментальные данные из [56]. Кривые *A* и *B*, *C* и *D* получены при использовании распределений в формах (2.21) и (2.22) с учетом и без учета вкладов от оптических фононов. Интересно, что вполне разумное

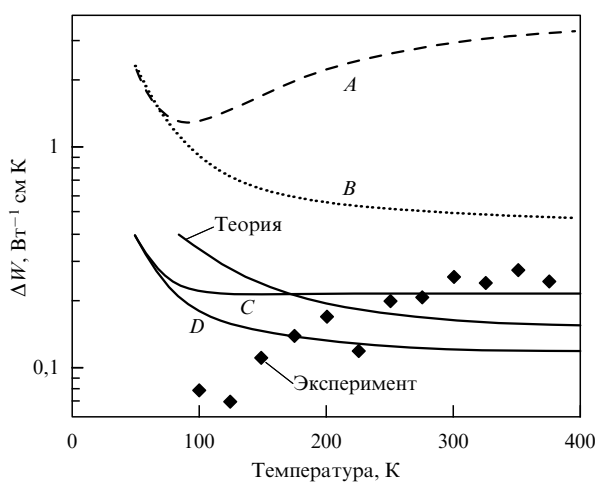


Рис. 10. Тепловое сопротивление кремния, обусловленное изотопическим рассеянием, как функция температуры. Точки — экспериментальные результаты из работы [49]; сплошная линия ("теория") — результаты расчета по теории Займана в дебаевском приближении. Кривые *A* и *B* соответствуют стационарному распределению неравновесных фононов вида $\Phi \propto q_z$ с учетом и без учета вклада от оптических фононов. Кривые *C* и *D* соответствуют распределению $\Phi_j \propto \omega(l)v_z(l)$ снова с учетом и без учета вклада от оптических мод.

согласие с экспериментом при $T = 250 - 300 \text{ К}$ имеет место при выборе Φ_z в форме (2.22) при учете, как оказывается, весьма существенного вклада от оптических фононов. При $T \leq 240 \text{ К}$ согласие с экспериментом неудовлетворительное. Заметим, что в рамках приближения изотропного континуума [9] при $T \geq T_D$, когда

$$\Delta W = \frac{9\pi\Omega_0\xi^2 T_D}{14\hbar v_s^2}, \quad (2.23)$$

можно также качественно описать масштаб изменения вследствие изотопического рассеяния.

Мы проанализировали в рамках вариационной процедуры также экспериментальные результаты, полученные для германия в области относительно высоких температур. Соответствующие данные для теплопроводности κ и вклада от изотопического механизма рассеяния в теплосоппротивление ΔW приведены в табл. 4.

Таблица 4. Значения теплопроводности κ ($\text{Вт см}^{-1} \text{К}^{-1}$) и теплосоппротивления ΔW ($\text{Вт}^{-1} \text{см К}$), обусловленного изотопическим рассеянием в кристаллах германия

| T, K | ξ^2 | | | | | | | |
|---------------|--------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| | 8×10^{-8} | | $7,75 \times 10^{-5}$ | | $58,9 \times 10^{-5}$ | | 154×10^{-5} | |
| | κ | ΔW | κ | ΔW | κ | ΔW | κ | ΔW |
| 300 | 0,697 | 0,695 | 0,004 | 0,590 | 0,260 | 0,537 | 0,43 | |
| 250 | 0,862 | 0,844 | 0,029 | 0,795 | 0,258 | 0,628 | 0,44 | |
| 200 | 1,14 | 1,105 | 0,028 | 0,889 | 0,248 | 0,753 | 0,45 | |
| 150 | 1,70 | 1,62 | 0,030 | 1,230 | 0,223 | 0,981 | 0,43 | |

Как и в рассмотренном выше случае кремния, вклад в теплосоппротивление из-за изотопического рассеяния был оценен на основе соотношений (2.19) и (2.17). Для описания фононного спектра использовалась модель зарядов на связях в версии, изложенной в работе [57]. Ранее в рамках этой модели мы анализировали влияние композиции изотопов на постоянную решетки и линейный коэффициент теплового расширения в случаях германия и кремния [58, 59]. Расчеты были выполнены с использованием для неравновесной части функции распределения фононов представлений вида $\Phi_j \propto \omega(l)v_z(l)$ с учетом и без учета вклада от оптических мод.

Мы нашли, что значение ΔW составляет $0,20 \text{ Вт}^{-1} \text{см К}$ без учета вклада от оптических мод и $0,32 \text{ Вт}^{-1} \text{см К}$, если соответствующий вклад учитывается. Экспериментальное значение ΔW составляет $0,26 \text{ Вт}^{-1} \text{см К}$.

Отметим интересный результат, который следует из данных, приведенных в табл. 4. Оказывается, что при $T = 150, 200$ и 250 К данные по примесной части теплосоппротивления ΔW для образцов ^{70}Ge (96,3 %) и природного изотопического состава в пределах погрешности эксперимента ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат. Иными словами, выполняется соотношение $\Delta W \sim \xi^2$. Однако данные для состава $^{70/76}\text{Ge}$ ($\sim 50 \% ^{70}\text{Ge}$ и $\sim 50 \% ^{76}\text{Ge}$) на прямую не ложатся. Экспериментальные значения ΔW существенно меньше теоретических. Напомним, что сходная ситуация имела место и при анализе спектров неупругого рассеяния нейтронов. Возможно, что для $^{70/76}\text{Ge}$ отклонения ΔW от линейной зависимости обусловлены эффектом локального упорядочения легких и тяжелых изотопов.

Результаты работ [12, 44, 55, 56] свидетельствуют о том, что справа от максимума $\kappa(T)$ при температурах $T \geq T_D/6$ эффективными являются ангармонические процессы рассеяния разных типов (т.е. одновременно и U-, и N-процессы), и при этом в теплопереносе участвуют все группы фононов. Влияние изотопического рассеяния не слишком велико. В такой ситуации, в принципе, нет особых оснований для существования в зоне Бриллюэна некоторых "горячих" областей, попадая в которые неравновесные фононы рассеиваются наиболее эффективно за счет ангармонического взаимодействия. Таким образом, стандартное распределение Займана $\Phi_z(l) \propto q_z$ должно удовлетворительно описывать реальное распределение по импульсам. Но тогда согласно теории вклад от изотопов в теплосоппротивление действительно описывается соотношениями (2.17), (2.19). При этом для оценок можно воспользоваться формулами, которые отвечают случаю изотропного континуума и учитывают вклад только от акустических мод. Имеем

$$W = \frac{\pi \Omega_0 \epsilon^2 T_D^{(i)}}{2 \hbar v_s^2} \frac{T_D^{(i)}}{T} \frac{\sum_j (v_D/v_j)^2 (T/T_D^{(j)})^6 J_8^{(j)}(T_D^{(j)}/T)}{\sum_j ((T/T_D^{(j)})^3 J_4^{(j)}(T_D^{(j)}/T))^2},$$

$$J_n^{(j)}\left(\frac{T_D^{(j)}}{T}\right) = \int_0^{T_D^{(j)}/T} dx \frac{x^n \exp x}{(\exp x - 1)^2}. \quad (2.24)$$

2.4. Время жизни высокочастотных фононов

Клеменс [60] обратил внимание на то, что в изотопически чистом кремнии, несмотря на то, что теплопроводность, обусловленная тепловыми фононами, согласно расчетам растет слабо, свободный пробег высокочастотных, "надтепловых" фононов может значительно увеличиться при $T < T_{\max} \approx 22$ К. Этот эффект обусловлен следующими обстоятельствами. Скорость рассеяния на изотопах согласно формуле (2.6б) пропорциональна частоте фонона в четвертой степени. В обычном теплопереносе доминируют фононы с частотами, соответствующими энергии в температурном эквиваленте $4T$, т.е. при 20 К тепло переносят, в основном, фононы с энергией около 80 К. Если в результате энергетического воздействия на кристалл кремния (например, при освещении лучом лазера) рождаются высокочастотные фононы на границе зоны Бриллюэна с энергией ~ 220 К, то изотопы могут уменьшить длину их пробега в 60 раз (!) по сравнению с пробегом тепловых фононов. Подобную задачу распространения высокочастотных фононов в кристаллах кремния и германия рассматривал Марис [61]. Влияние упругого рассеяния на изотопах на распространение акустических фононов в кремнии было предметом теоретического анализа в работе [62].

3. Термоэдс полупроводников с изотопическим беспорядком

3.1. Термоэдс фононного увлечения

Термоэлектрические явления принято классифицировать на основе феноменологической теории переноса. Пусть в образце помимо электрического поля имеется градиент температуры. Известно, что компоненты векторов плотности тока j_i и плотности потока тепла q_i выражаются через компоненты векторов градиента температуры $\partial T/\partial x_k$ и обобщенного электрического поля

$E' = E + \nabla\mu/e$, где μ — химический потенциал заряженных носителей. Имеем (см., например, [9])

$$j_i = \sigma_{ik} E'_k - Q_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (3.1)$$

$$q_i = \pi_{ik} j_k - \varkappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}. \quad (3.2)$$

Здесь σ_{ik} , Q_{ik} , π_{ik} , \varkappa_{ik} — компоненты тензоров электропроводности, термоэдс, коэффициента Пельтье и теплопроводности. Кроме того, $i, k = x, y, z$ и по дважды повторяющимся декартовым индексам подразумевается суммирование. Напомним, что если в образце суммарный электрический ток равен нулю и существует градиент температуры $\nabla T \neq 0$, то возникает термоэдс $E'_i = Q_{ik} \partial T/\partial x_k$ (эффект Зеебека). Если же вдоль образца поддерживается постоянное значение температуры ($\nabla T = 0$) и пропускается электрический ток \mathbf{j} , то появляется тепловой поток $q_i = \pi_{ik} j_k$ (эффект Пельтье).

Обсудим эффект Зеебека. Непосредственно под действием электрического поля и градиента температур на электронную подсистему возникают дрейфовый $\mathbf{j}_{\text{drift}}$ и диффузионный \mathbf{j}_{dif} потоки заряда. Градиент температуры также вызывает поток фононов, движущихся от горячего конца образца к холодному. За счет только электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) фононы увлекают за собою носителей тока, увеличивая термоэлектрический ток. Соответствующий вклад в поток есть j_{drag} . Заметим, что в рассматриваемой ситуации суммарный поток носителей заряда равен нулю: $\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{drift}} + \mathbf{j}_{\text{drag}} + \mathbf{j}_{\text{dif}} = 0$ (рис. 11).

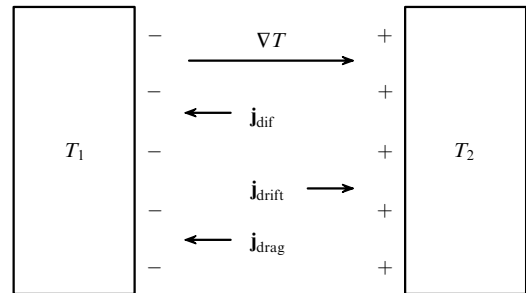


Рис. 11. Потоки зарядов в проводниках, определяющие термоэдс.

В случае стандартных полупроводников размеры электронной и дырочной частей поверхности Ферми малы по сравнению с радиусом дебаевской сферы фононов. Поэтому если речь идет об ЭФВ, то законы сохранения энергии и импульса ограничивают сверху импульс p фононов, которые могут взаимодействовать с носителями заряда, неравенством $p < 2k$, где k — модуль волнового вектора электрона. Таким образом, большая часть фононов непосредственно не взаимодействует с носителями заряда. Фононы, которые могут рассеиваться на носителях, называют "электронными", а остальные фононы — "тепловыми". По определению электронные фононы являются длинноволновыми и, соответственно, их времена релаксации должны быть больше, чем тепловых фононов. Неравновесность именно этих электронных фононов (пропорциональная их времени релаксации) определяет величину термоэдс фононного увлечения.

Напомним, что до сих пор ряд вопросов в проблеме затухания длинноволновых фононов не решен полностью. Так что исследования термоэдс, в принципе, могут внести определенную ясность в эту проблему.

На рисунке 12 представлена схема, иллюстрирующая различные процессы рассеяния в системе электронов и фононов, когда вдоль образца существует конечный градиент температуры. Указанные процессы обеспечивают как релаксацию импульса, который подсистемы получают от внешнего поля, так и перераспределение его между подсистемами. Основным релаксационным процессом для электронов является их рассеяние на примесях. Для фононов существенны следующие процессы: рассеяние на границах образца и точечных дефектах, а также фонон-фононное рассеяние Херринга или Саймонса (перечисленные процессы обеспечивают релаксацию суммарного импульса квазичастиц). В то же время электрон-фононные процессы рассеяния ведут только к перераспределению импульса между электронами и фононами.

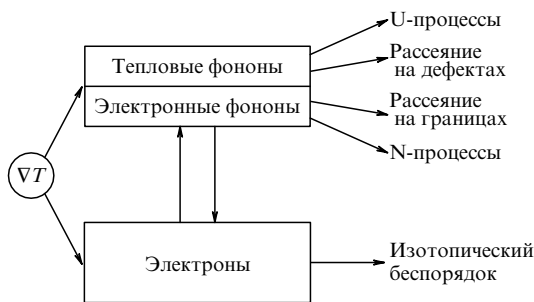


Рис. 12. Схема основных процессов релаксации импульса в системе электронов и фононов при наличии градиента температуры.

Выше указывалось, что ток заряженных частиц определяется вкладами от дрейфового и диффузионного движения электронов, а также вкладом от увлечения электронов фононами. Поэтому термоэдс может быть представлена, вообще говоря, как сумма двух членов $Q = Q_{\text{dif}} + Q_{\text{drag}}$, где Q_{dif} — диффузионная термоэдс и Q_{drag} — термоэдс фононного увлечения.

В режиме примесной проводимости диффузионная термоэдс Q_{dif} монотонно возрастает с температурой в основном из-за температурной зависимости химического потенциала $\mu(T)$ (система носителей тока описывается бoльцмановским распределением, и поэтому μ на несколько порядков выше, чем в металлах). Термоэдс фононного увлечения Q_{drag} доминирует при низких температурах. Поскольку электроны взаимодействуют только с длинноволновыми фононами, то температурная зависимость $Q_{\text{drag}}(T)$ определяется взаимодействием этих фононов с границей образца и с коротковолновыми фононами, которым они передают свой импульс. При очень низких температурах главную роль для электронных фононов играют процессы рассеяния на границе и перераспределение импульса за счет ЭФВ между системами квазичастиц подавляется. Аналогичная ситуация имеет место и при относительно высоких температурах, когда усиливается интенсивность ангармонического взаимодействия коротковолновых фононов с перебором. Максимум Q_{drag} приходится, вообще говоря, на

интервал температур, в котором преобладают нормальные ангармонические процессы.

В общем случае система кинетических уравнений для электронов и фононов не решена. Обсуждение конкретных результатов для частных случаев можно найти в монографиях [9, 63–66].

Отметим, что Джебол и Халл [67] еще в 1954 г. обнаружили значительное увеличение термоэдс в германии и немонотонное поведение $Q(T)$ при низких температурах. Вскоре Херринг построил теорию термоэдс в полупроводниках [68] и интерпретировал результаты, полученные в работе [67], как эффект увлечения дырок в германии. Следует, однако, подчеркнуть, что Гуревич [69] первым показал, что неравновесность фононного распределения при $\nabla T \neq 0$ может при определенных условиях играть существенную роль в термоэлектрических явлениях. Из недавно выполненных работ, в которых изучался эффект электронного увлечения, выделим работы [70, 71]. В них определен температурный ход $Q(T)$ в кристаллах HgSe и HgSe:Fe.

Влияние композиции изотопов на термоэдс обсуждалось в литературе всего в нескольких работах. Ниже в первую очередь рассматриваются экспериментальные данные. Затем обсуждаются два возможных сценария зависимости Q от параметра изотопического беспорядка ξ^2 : двухступенчатое увлечение электронов фононами и перенормировка ангармонического затухания длинноволновых фононов в режиме слабой локализации.

3.2. Термоэдс в кристаллах германия

Экспериментально влияние композиции изотопов и изотопического беспорядка на термоэдс исследовалось, насколько нам известно, к настоящему времени в двух работах [72, 73]. В [72] изучалось температурное поведение $Q(T)$ в образцах теллура, один из которых имел природный изотопический состав, а другой был обогащен по изотопу ^{128}Te до 92 % и имел параметр беспорядка ξ^2 в 7,5 раз меньше по сравнению с образцом из природного теллура. Авторы не обнаружили влияния изотопического состава на термоэдс увлечения в области температур от 4 до 50 К. В работе [73] сообщено о результатах исследований термоэдс совершенных монокристаллов германия с тремя различными изотопическими составами: природным и высокообогащенными до 96,6 и 99,99 % по изотопу ^{70}Ge . Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами примерно $0,25 \times 0,25 \times 4$ см. Абсолютные измерения термоэдс были выполнены методом стационарного температурного градиента в интервале температур от 10 до 300 К.

Заметим, что для исследованных образцов германия и p-, и n-типов разность концентраций донорных и акцепторных примесей $|c_d - c_a| < 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При столь низких концентрациях, как известно [64, 67], абсолютная величина термоэдс увлечения практически не зависит от числа электрически активных примесей, и $|Q_{\text{drag}}|$ в максимуме должны быть близкими у образцов p- и n-типов (рис. 13). Это дает возможность сопоставлять данные, полученные на всех измеренных образцах, причем независимо от направлений градиента температуры по отношению к кристаллографическим осям.

Экспериментальные данные для термоэдс $Q(T)$, заимствованные из работ [73, 74], представлены на рис. 14а. Они весьма убедительно демонстрируют зависимость термоэдс от меры изотопического беспорядка

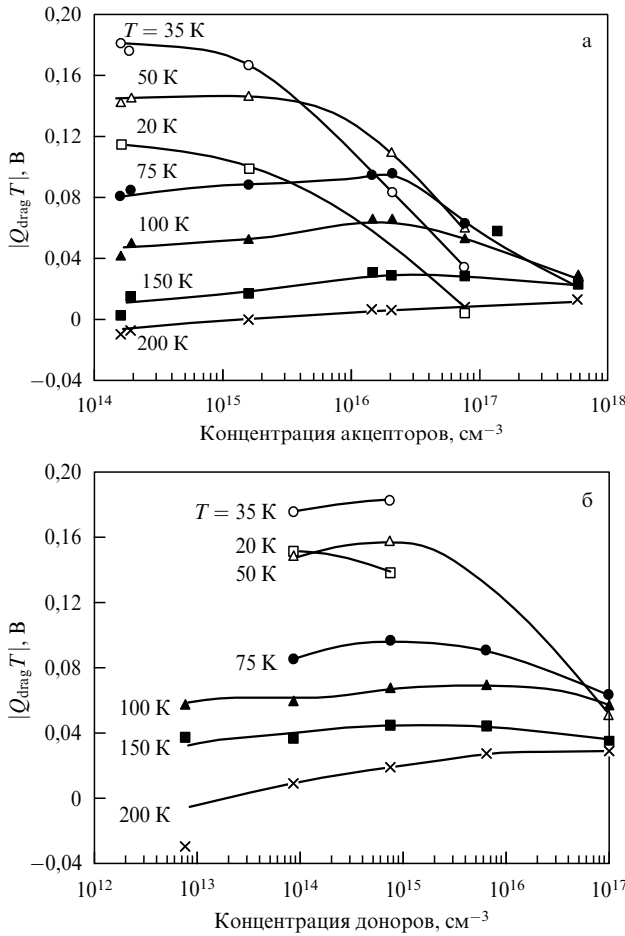


Рис. 13. Зависимость абсолютной величины компоненты коэффициента Пельтье, обусловленной эффектом фононного увлечения, для монокристаллов германия р-типа (а) и п-типа (б) от концентрации акцепторов и доноров при различных температурах [67].

ξ^2 . Увеличение $Q(T)$ с уменьшением ξ^2 имеет место в области температур $T < 70$ К, где термоэдс определяется преимущественно эффектом увлечения заряженных носителей фононами. При более высоких температурах, когда доминирует диффузионная компонента термоэдс, зависящая от зонных параметров полупроводника, термоэдс для всех образцов примерно одинакова.

На рисунке 14б изображены температурные зависимости абсолютной величины коэффициента Пельтье $\pi(T) = Q(T)T$, рассчитанные из экспериментальных данных по термоэдс для всех исследованных образцов. Как непосредственно видно, коэффициент Пельтье существенным образом зависит от параметра ξ^2 . А именно, с увеличением степени обогащения по изотопу ^{70}Ge максимум $|\pi(T)|$ растет, т.е. влияние процессов увлечения усиливается.

3.3. Термоэдс херрингова увлечения

Рассмотрим полупроводник с одним типом носителей в отсутствии вырождения и в предположении простой зонной структуры. Как отмечалось, электроны непосредственно взаимодействуют только с длинноволновыми (электронными) фононами. Их эффективные времена релаксации $\tau_{\text{ph}}(q)$, вообще говоря, много больше, чем тепловых фононов. Поэтому при вычислении термоэдс фононного увлечения в первом приближении пренебре-

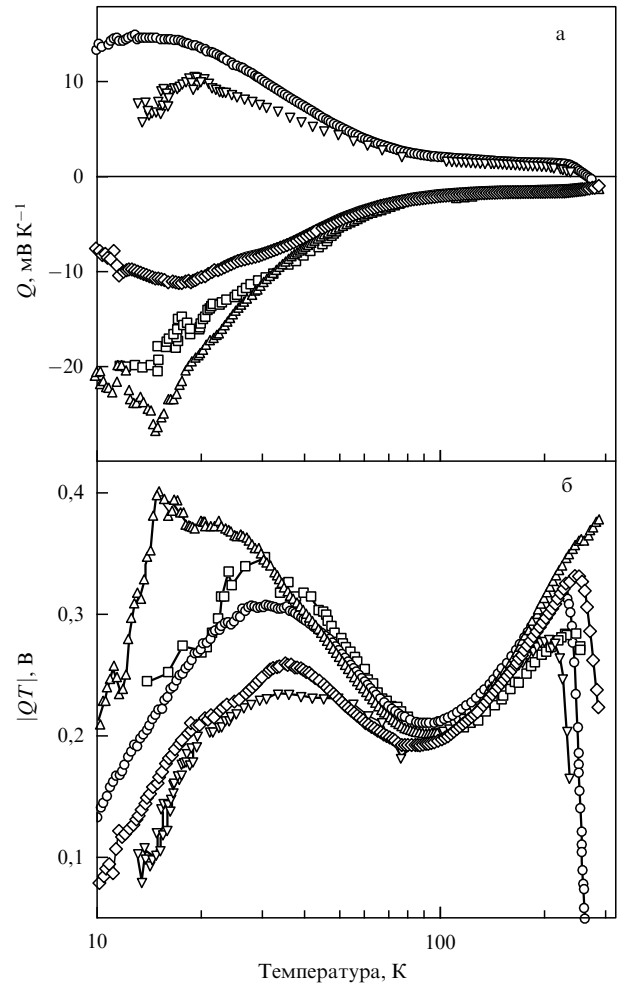


Рис. 14. Температурная зависимость термоэдс (а) и абсолютной величины коэффициента Пельтье (б) монокристаллов германия с различным изотопическим составом [73, 74]: \square — $^{70}\text{Ge}(99,99\%)$ [100]; \circ — $^{70}\text{Ge}(96,3\%)$ [100]; Δ — $^{70}\text{Ge}(99,99\%)$ [111]; ∇ — natGe [100]; \diamond — natGe [111].

гают прямым вкладом от тепловых фононов, полагая их дрейфовую скорость близкой к нулю. Основными процессами рассеяния для длинноволновых фононов являются ангармонические нормальные столкновения с тепловыми фононами и взаимодействие с границей образца. Соответствующая часть Q_{ph} называется термоэдс херрингова увлечения и обозначается как $Q_{\text{ph}}^{(\text{H})}$.

В области температур, в которой преобладают N-процессы, термоэдс Херринга определяется как

$$Q_{\text{ph}}^{(\text{H})} = \frac{k_{\text{B}}}{e} \frac{m^* v_{\text{o}}^2}{k_{\text{B}} T} \frac{\tilde{\tau}_{\text{ph}}}{\tau_{\text{e-p}}}, \quad (3.3)$$

где m^* и v_{o} — эффективная масса и групповая скорость электрона. Мы ограничиваемся рассмотрением вклада от продольных фононов, для которых среднее время релаксации задается равенством

$$\tilde{\tau}_{\text{ph}} = \frac{1}{4k^4} \int_0^{2k} dq q^3 \tau_{\text{ph}}^{(\text{N})}(q), \quad (3.4)$$

$\tau_{\text{ph}}^{(\text{N})}(q)$ — время релаксации фононов из-за ангармонических трехфононных N-процессов; $\tau_{\text{e-p}}$ — время релакса-

ции электронов, обусловленное взаимодействием их с фононами (см. подробное обсуждение в работах [64, 72]).

Из выражений (3.3), (3.4) следует, что поведение термоэдс фононного увлечения $Q_{\text{ph}}^{(\text{H})}$ определяется зависимостью $\tau_{\text{ph}}^{(\text{N})}$ от температуры и импульса: $\tau_{\text{ph}} \sim T^{5-j} q^j$. Заметим, что из условия сходимости интеграла по dq видна связь с проблемой затухания фононов. А именно, в случае сценария Померанчука [54], когда $j = 4$, термоэдс $Q_{\text{ph}} = \infty$; если же реализуется сценарий Херринга [23], где ангармоническим образом взаимодействующие фононы имеют разную поляризацию и $j = 2$, термоэдс Q_{ph} конечна. Существует еще сценарий Саймонса [24, 25], причем $j = 1$ (в этом случае учитывается затухание коротковолновых фононов, вследствие чего становятся возможными процессы типа $l + l \rightarrow l, t + t \rightarrow t$).

Установим соотношение между волновым вектором k из уравнения (3.3), который характеризует верхнюю границу спектра электронных фононов, и дебаевским вектором q_{D} . По определению

$$k \simeq \frac{\sqrt{3m_* k_{\text{B}} T}}{\hbar}, \quad q_{\text{D}} \simeq \frac{\pi}{a}. \quad (3.5)$$

В случае германия эффективная электронная масса $m_* \simeq 0,1m$. Так что $k \simeq 2 \times 10^5 T^{1/2}$ и в области низких температур ($T \leq 50$ К)

$$k \leq 10^{-2} q_{\text{D}}. \quad (3.6)$$

Сравним теперь длины пробегов $L_{\text{A}}^{(\text{N})}(l)$, ограниченные ангармоническими нормальными процессами согласно механизму Херринга, с длиной пробега L_{iso} , которая определяется стандартным изотопическим рассеянием. Воспользуемся результатами работы, в которой анализировался германий [44] (см. соотношения (2.13)). Имеем

$$L_{\text{A}}^{(\text{N})}(l) \propto 10^{-1} \left(\frac{T_{\text{D}}}{T} \right)^3 \left(\frac{q_{\text{D}}}{q} \right)^2 a. \quad (3.7)$$

При температурах $T \leq 20-30$ К в районе максимума термоэдс фононного увлечения для германия $L_{\text{A}}^{(\text{N})}(l) \propto \propto 10^3 (q_{\text{D}}/q)^2 a$. Длины пробегов, ограниченных изотопическим рассеянием,

$$L_{\text{iso}} \propto \frac{1}{2\xi^2} \left(\frac{q_{\text{D}}}{q} \right)^4 a. \quad (3.8)$$

Конкретные значения длин пробегов L_{iso} для образцов с природным изотопическим составом и обогащенного по изотопу ^{70}Ge до 96,6 % по порядку величины равны соответственно $10^3 (q_{\text{D}}/q)^4 a$ и $10^6 (q_{\text{D}}/q)^4 a$. Из соотношений (3.6)–(3.8) находим, что в случае электронных фононов для длин пробегов выполняется неравенство $L_{\text{A}}^{(\text{N})} \ll L_{\text{iso}}$, вследствие чего в стандартной теории изотопический беспорядок не должен влиять на часть термоэдс, обусловленную херринговым увлечением.

Заметим, что слева от максимума величина $Q_{\text{ph}}^{(\text{H})}(T)$ убывает с температурой как $\sim T^{-(9-j)/2}$, $j = 1, 2$. При самых низких температурах основную роль играют процессы рассеяния на границе образца. В этой ситуации $Q_{\text{ph}}^{(\text{H})} \sim d T^{3/2}$, где d — характерный диаметр образца (см. детали в [64, 66]).

3.4. Двухступенчатое увлечение

При рассмотрении херрингова типа увлечения предполагалось, что в результате взаимодействия с тепловыми фононами происходит диссипация импульса электронных фононов. Реально, как впервые было отмечено в [75] (см. также [76]), ангармоническое взаимодействие между фононами (при доминировании N-процессов) должно приводить к тому, что неравновесные тепловые фононы увлекают электронные фононы и потоки фононов обеих групп движутся с одинаковой дрейфовой скоростью. В такой ситуации может иметь место процесс двухступенчатого увлечения заряженных носителей: носители увлекаются электронными фононами, а те, в свою очередь, увлекаются тепловыми фононами.

В условиях двухступенчатого увлечения одновременно с вкладом в термоэдс, обусловленным неравновесностью электронных фононов, возникает вклад от неравновесных тепловых фононов, который может быть определяющим. По порядку величины [75]

$$\tilde{Q} T = (Q_1 + Q_2) T \sim \frac{\tau_{\text{ph}}^{(\text{N})}(T) + \tau_{\text{ph}}^{(\text{R})}(T)}{\tau_{\text{e-p}}}. \quad (3.9)$$

Отметим, что в совершенных монокристаллах мера неравновесности тепловых фононов определяется временем релаксации $\tau_{\text{ph}}^{(\text{R})}(T)$ относительно ангармонических процессов рассеяния с перебросом. При этом термоэдс может экспоненциально зависеть от температуры. В полупроводниках с изотопическим беспорядком неравновесность тепловых фононов должна подавляться за счет рассеяния рэлеевского типа. Таким образом, термоэдс двухступенчатого фононного увлечения \tilde{Q} в отличие от термоэдс херринговского типа $Q^{(\text{H})}$ зависит от меры изотопического беспорядка ξ^2 . Интересно, что при конечных значениях ξ^2 зависимость \tilde{Q} от T снова оказывается степенного вида.

Для германия можно оценить длину пробега продольных тепловых фононов $L_{\text{A}}^{(\text{U})}(l)$, ограниченную ангармоническими процессами рассеяния с перебросом, используя соотношения (2.13). Оказывается, что

$$L_{\text{A}}^{(\text{U})}(l) \propto 15 \times 10^{-3} \left(\frac{q_{\text{D}}}{q} \right)^2 \frac{330}{T} \exp \left(\frac{180}{T} \right) a \quad (3.10)$$

для тепловых фононов ($q > 2k$). В области максимума \tilde{Q} при $T = 20(30)$ К имеем

$$L_{\text{A}}^{(\text{U})}(l) \propto 10^3 (10^2) \left(\frac{q_{\text{D}}}{q} \right)^2 a.$$

Определим эффективную длину пробега фотонов $L_{\text{ph}}^{(\text{R})}(T) = v_s \tau_{\text{ph}}^{(\text{R})}(T)$ как

$$\frac{1}{L} = v_s \frac{\int d\mathbf{q} C_q (v_q L_q)^{-1}}{\int d\mathbf{q} C_q}, \quad C_q = \hbar \omega_q \frac{\partial}{\partial T} n_q. \quad (3.11)$$

Сравнивая $L_{\text{A}}^{(\text{N})}(l)$ из соотношения (3.7) и $L_{\text{A}}^{(\text{U})}(l)$ из (3.10) и оценивая $L_{\text{ph}}^{(\text{R})}(T)$, находим, что по порядку величины $\tau_{\text{ph}}^{(\text{N})}(T) > \tau_{\text{ph}}^{(\text{R})}(T)$. Так что вклад в \tilde{Q} от тепловых фононов за счет двухступенчатого увлечения конечен, но не является определяющим.

В работе [76] по сравнению с [75] получены более строгие выражения для Q_1 и Q_2 , на основе анализа которых сделан вывод о том, что, в принципе, двухсту-

пенчатое увлечение может доминировать в полной термоэдс. Однако реализация такой ситуации существенно затруднена для случая, когда электронные фононы рассеиваются по механизму Херринга. Если рассеяние происходит по механизму Саймонса, то согласно [76] "можно надеяться на экспериментальное обнаружение эффекта увлечения в классических полупроводниках".

3.5. Режим слабой локализации

Один из механизмов, который может привести к зависимости фоновой термоэдс от массы изотопов, — специфический ангармонический механизм рассеяния, исследованный в [77]. В этой работе обсуждалось влияние в ангармоническом взаимодействии флуктуаций фоновой плотности в режиме слабой локализации. При определении затухания длинноволновых фононов было учтено, что в ангармонических диаграммах в виртуальных состояниях возникает двухфононное когерентное состояние. Анализ выполнен в общем случае в приближении диагонального беспорядка. Показано, что при $\{\omega, \mathbf{k}\} \rightarrow 0$ существенный вклад в соответствующий массовый оператор связан с процессами, которые описываются диаграммой, изображенной на рис. 15. Здесь γ_3 — кубическая ангармоническая вершина. Тонкой линией обозначена одночастичная гриновская функция G_k фоновой моды с квазиимпульсом \mathbf{k} . Символом U обозначена диффузионная вершина. Она фигурирует в уравнении для двухчастичной гриновской функции и определяется набором стандартных веерных диаграмм (детали см. в [77]).

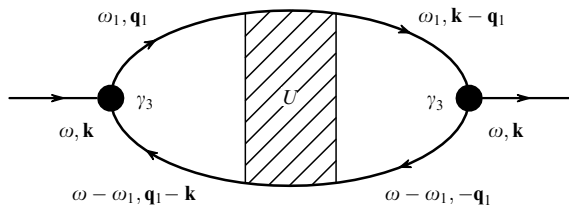


Рис. 15. Ангармоническая диаграмма с процессами когерентного обратного рассеяния фононов в режиме слабой локализации.

Приведенной на рис. 15 диаграмме соответствует аналитическое выражение вида

$$\Sigma_A^{(i)}(\omega, \mathbf{k}) = i \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 \frac{1}{1 - \exp(-\beta\omega_1)} \times \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1} \Phi_{\mathbf{k}, \mathbf{q}_1, -\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} F(\omega, \omega_1; \mathbf{k}, \mathbf{q}_1) \Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1, -\mathbf{k}}^{(3)}. \quad (3.12)$$

Здесь

$$F(\omega, \omega_1; \mathbf{k}, \mathbf{q}_1) = \bar{G}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}_1}^-(\omega - \omega_1) \bar{G}_{\mathbf{q}_1}^-(\omega - \omega_1) \times U(q; \omega, \omega_1) \bar{G}_{-\mathbf{q}_1}^+(\omega_1) \bar{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_1}^+(\omega_1), \quad (3.13)$$

где гриновская функция G_k определяется как

$$\bar{G}_k^-(\omega) = \left(\omega^2 - \omega_k^2 - i \frac{\omega}{\tau_{\text{iso}}(\omega)} \right)^{-1}, \quad (3.14)$$

$\tau_{\text{iso}}(\omega)$ — время релаксации фононов, обусловленное изотопическим беспорядком.

Выберем ангармоническую вершину в форме

$$\Phi_{k_1 k_2 k_3} = -i \tilde{\gamma}_3 \omega_{k_1} \omega_{k_2} \omega_{k_3}, \quad \tilde{\gamma}_3 = \frac{\gamma^{(3)}}{\gamma^{(2)3/2}}. \quad (3.15)$$

Для диффузионной вершины в веерном приближении имеем следующую цепочку равенств:

$$U(q; \omega, \tilde{\omega}) = \left[1 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \bar{G}_{\mathbf{k}_1}^+(\omega) \bar{G}_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}}^-(\omega - \tilde{\omega}) \right]^{-1} = \frac{\omega}{\pi \tau_{\text{iso}}^2(\omega)} \frac{1}{g(\omega^2)} \frac{1}{D_0(\omega) q^2 - i\tilde{\omega}}. \quad (3.16)$$

Здесь $D_0 = (1/3)v^2 \tau_{\text{iso}}$ — коэффициент диффузии, v — групповая скорость фоновой моды.

Принимая во внимание (3.12), (3.14) и (3.16), можно показать, что парциальное обратное время релаксации для длинноволновых фононов ($\omega \ll \omega_D$), обусловленное специфическими ангармоническими процессами, по порядку величины определяется соотношением

$$\tau_A^{-1(i)} = \frac{\text{Im} \Sigma_A^{(i)}}{2\omega} \approx \xi^2 \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2} \omega. \quad (3.17)$$

При этом для длины пробега имеем

$$L_A^{(i)} \propto \frac{1}{\pi \xi^2} \frac{a^2}{\langle u^2 \rangle} \frac{q_D}{q} a. \quad (3.18)$$

Отсюда длины пробегов фононов для природного и обогащенного до 96% по ^{70}Ge изотопических составов равны соответственно $10^6 (q_D/q) a$ и $10^9 (q_D/q) a$.

Из сравнения (3.7) и (3.18) находим, что для образца германия с природной композицией изотопов длины пробегов из-за стандартного и специфического ангармонических процессов релаксации оказываются одного порядка по величине. Следовательно, в рассмотренной ситуации изотопический беспорядок также может опосредованно влиять на термоэдс.

Резюмируем сказанное. В случае химически чистых монокристаллов германия с разной композицией изотопов экспериментально обнаружена сильная зависимость Q от параметра ξ^2 в области температур, где доминирует вклад от термоэдс увлечения. Мы обсудили два механизма — проявление процессов упругого рэлеевского рассеяния в двухступенчатом увлечении и перенормировку ангармонического затухания фононов в режиме слабой локализации. Учет их приводит, вообще говоря, к уменьшению величины Q с ростом ξ^2 . Однако без детального теоретического рассмотрения о конкретном механизме подавления процессов увлечения ничего определенного сказать нельзя.

4. Изотопические эффекты в электрическом сопротивлении металлов

Изотопические эффекты в фоновом электросопротивлении металлов ρ обусловлены, главным образом, изменением фоновой спектра из-за изотопического замещения атомов решетки. В химически чистых веществах конечное сопротивление возникает также из-за статиче-

ских возмущений кристаллической решетки вблизи изотопических примесей. Кроме того, изотопические эффекты, в принципе, могут влиять на проявление процессов увлечения. При этом принято считать, что роль изотопов в свойствах собственно электронной подсистемы металла (форма поверхности Ферми, закон дисперсии) должна быть второстепенной.

Отметим, что в области относительно высоких температур ($T \geq T_D/3$) сопротивление перестает зависеть от изотопического состава, поскольку электрон-фононное взаимодействие оказывается квазиупругим и

$$\rho \propto \langle u^2(t=0) \rangle.$$

4.1. Влияние деформации фононного спектра из-за изменения композиции изотопов

Каган и один из авторов показали в работе [78], что в общем случае монокристаллов со средними атомными массами $M_c^{(1)}$ и $M_c^{(2)}$ изотопический эффект в фононном сопротивлении металлов описывается универсальным соотношением вида

$$\rho(M_c^{(1)}, T) = \rho(M_c^{(2)}, T') \sqrt{\frac{M_c^{(2)}}{M_c^{(1)}}}, \quad T' = T \sqrt{\frac{M_c^{(1)}}{M_c^{(2)}}}. \quad (4.1)$$

Формула (4.1) получена фактически для монокристаллов кубических кристаллов. В действительности эта формула имеет более широкую область применимости и выполняется, вообще говоря, для кристаллов с произвольной симметрией. Это обстоятельство связано с тем, что в монокристаллах в отличие от фононных частот векторы поляризации не зависят от массы атомов (см. приложение Б). При этом соотношение типа (4.1) выполняется для отдельных компонент тензора электропроводности, приведенного к главным осям. Соотношение (4.1) получается и в рамках теории Блоха – Грюнайзена, согласно которой (см., например, [9])

$$\rho(M, T) = 4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{T}{T_D} \right) \rho(T_D), \quad (4.2a)$$

$$J_n \left(\frac{T}{T_D} \right) = \int_0^{T_D/T} \frac{z^n dz}{(e^z - 1)[1 - \exp(-z)]}. \quad (4.2b)$$

Здесь параметр $\rho(T_D)$ представляет собой сопротивление в классическом пределе при $T = T_D$, причем $\rho(T_D) \propto M T_D^{-2}$. В области низких температур, когда выполняется закон Блоха для ρ , из формул (4.1), (4.2) следует, что $\rho \propto M^2 T^5$. Так что изотопический эффект в сопротивлении описывается соотношением

$$\frac{\rho(M_c^{(2)}, T) - \rho(M_c^{(1)}, T)}{\rho(M_c^{(1)}, T)} \approx 2 \frac{M_c^{(2)} - M_c^{(1)}}{M_c^{(1)}}. \quad (4.3)$$

Таким образом, изменение фононного спектра при изотопическом замещении приводит к линейному по разности масс эффекту при низких температурах. Интересно, что сопротивление в случае тяжелого изотопа выше, чем для легкого. При этом изотопический эффект, вообще говоря, может быть порядка 10%. При высоких температурах, как отмечалось выше, сопротивление перестает зависеть от массы атомов решетки, а значит, и от изотопического состава.

Обратим внимание на то, что основной вклад в сопротивление $\rho(T)$ простых металлов с однолистной

поверхностью Ферми (типа щелочных, алюминия) дают электронные процессы рассеяния с перебором (U-процессы). При низких температурах, когда возбуждены только длинноволновые фононы, переходы с перебором возможны лишь для электронов, расположенных на изолированных друг от друга "горячих пятнах" поверхности Ферми (т.е. областях, где скорость релаксации электронов максимальна). Такие переходы осуществляются с участием фононов с некоторой характерной частотой $\omega_{ph}^*(\mathbf{q}_{min})$ (рис. 16). В подобной ситуации сопротивление может изменяться по экспоненциальному закону: $\rho(T) \sim \exp(-\hbar\omega_{ph}^*/k_B T)$, и влияние деформации фононного спектра из-за изотопов должно усиливаться.

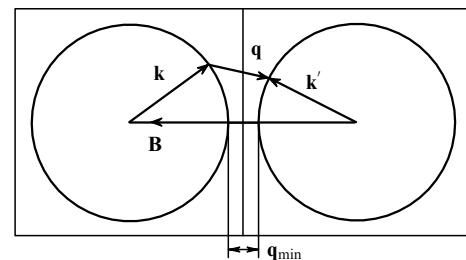


Рис. 16. Электрон-фононные процессы перебора в схеме повторяющихся зон.

Отметим, что в случае электропроводности тонкая структура неравновесной функции распределения электронов определяется анизотропией электрон-фононного взаимодействия, которая обусловлена процессами перебора. Анизотропия фононного спектра усиливает особенности функции распределения.

Для подавляющего большинства металлов поверхность Ферми многолистная и весьма сложная. Разделение электрон-фононных процессов рассеяния на нормальные и с перебором не охватывает картину во всем ее многообразии. Поэтому уместно говорить еще и о процессах рассеяния, при которых неравновесные электроны или остаются на фиксированном листе поверхности Ферми, или переходят с одного листа на другой. Такие процессы принято называть соответственно внутрелистными и межлиственными. Отметим, что за счет межлистных переходов возникает специфическая анизотропия электрон-фононного взаимодействия, обусловленная локальными особенностями топологии поверхности Ферми.

Существуют особенности поверхности Ферми нескольких типов: 1) области максимального сближения листов в фиксированных направлениях, причем зазор $\delta\mathbf{k}$ между ними остается конечным (щелевой случай); 2) конические точки касания листов (бесщелевой случай). Подобные точки возникают для участков поверхности Ферми, где спин-орбитальное взаимодействие из-за симметрии кристалла не снимает вырождение в электронном спектре. Обязательное вырождение наблюдается у всех металлов с ГПУ-структурой. К специфическим особенностям электронного спектра относят также тонкие перемычки, очень малые отщепившиеся полости, узкие слои открытых траекторий (см. детали в [79]). Для электрон-фононных межлистных переходов закон сохранения импульса имеет вид: $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q} + \mathbf{Q}_{12}$, где \mathbf{Q}_{12} —

расстояние между центрами листов 1 и 2. В области сближения листов электрон может эффективно рассеиваться на большие углы при относительно низких температурах. Подобные процессы вымораживаются при таких T , для которых импульс звуковых фононов с частотой $\omega(\mathbf{q}) \leq k_B T / \hbar$ удовлетворяет условию $q \leq \delta k$ (δk — ширина зазора). Таким образом, можно опять говорить о горячих пятнах, но уже на отдельных листах. В подобной ситуации влияние изотопов снова может оказаться более сильным, чем это следует из формулы (4.3).

Опубликованы результаты всего нескольких экспериментальных работ, в которых исследовались изотопические эффекты в сопротивлении металлов. В первых работах, выполненных на образцах лития [80–82] и кадмия [83] изучался линейный изотопический эффект. На рисунке 17 приведены температурные зависимости сопротивления изотопов лития, а на рис. 18 — данные по относительному изменению сопротивления изотопов кадмия. Результаты этих экспериментальных работ

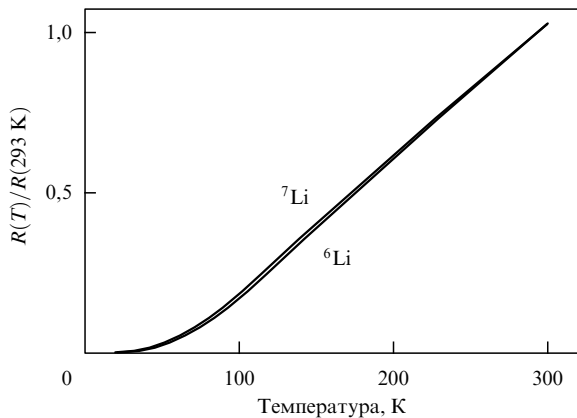


Рис. 17. Экспериментальные температурные зависимости электрического сопротивления изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ [82]. Типичные размеры образцов: $L = 25$ см, $\varnothing = 1$ мм, RRR (${}^6\text{Li}$) ≈ 590 , RRR (${}^7\text{Li}$) ≈ 730 .

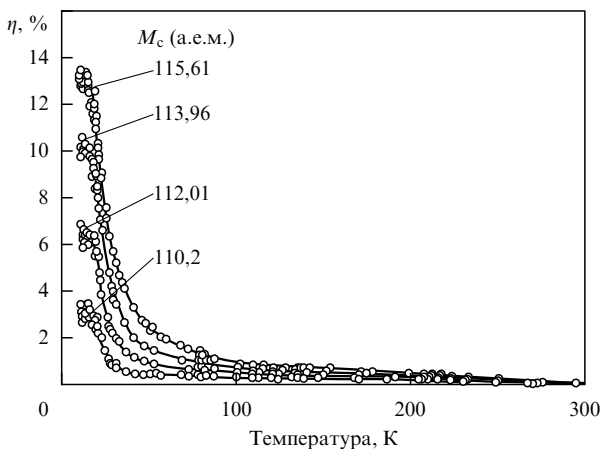


Рис. 18. Температурная зависимость относительного изменения сопротивления кадмия с разным изотопическим составом; $\eta = [\rho_i(T) - \rho_i(0)] / [\rho_1(T) - \rho_1(0)] - 1$, где ρ_i — сопротивление образца с данным изотопическим составом, нормированное на его сопротивление при $T = 291$ К, ρ_1 — то же для образца с наименьшей изотопической массой $M_c = 108,2$ а.е.м. [83]. Типичные размеры образцов: $L = 60$ см, $\varnothing = 0,65$ мм, RRR ≈ 300 –400.

хорошо согласуются с теорией при температурах выше примерно 20 К, где химические примеси не оказывают сильного влияния на температурный ход сопротивления.

Тщательные исследования сопротивления изотопов лития ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ и изотопического сплава ${}^{7+6}\text{Li}$ в области низких температур, выполненные в работе [84], позволили отделить эффекты, связанные с химическими примесями, от эффекта, обусловленного изотопическим составом. Отметим, что изотопическое замещение приводит к деформации фононного спектра, которая, как показано выше, изменяет температурную зависимость электросопротивления при низких температурах (рис. 19). Химические примеси в свою очередь создают статическое разупорядочение решетки. Упругое рассеяние на точечных дефектах в литии, поверхность Ферми которого близка к сферической, можно приближенно рассматривать как изотропное. Так что при $T \ll T_D$ примеси подавляют характерную для идеального кристалла тонкую структуру неравновесной части электронной функции распределения $\delta f_{\mathbf{k}}$, появление которой обусловлено анизотропными неупругими процессами рассеяния с перебросом, в результате чего также меняется зависимость $\rho(T)$ (см., например, обзор [85]). Отметим, что для лития оба названных эффекта должны существенным образом влиять на поведение ρ от T .

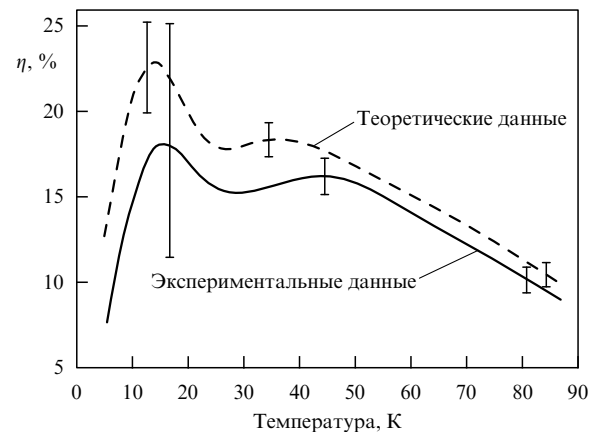


Рис. 19. Температурная зависимость изотопического эффекта в электросопротивлении для "чистых" образцов изотопов лития ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$; $\eta_{\Delta M} = (\rho - \rho_0) / \rho_0$ [84].

На рисунках 20 и 21 приведены теоретические данные по изменению неравновесной части функции распределения электронов $\delta f_{\mathbf{k}}$ на поверхности Ферми (ПФ) в регулярном кристалле. Тривиальную зависимость $\delta f_{\mathbf{k}} \sim k_x$ иллюстрирует рис. 20. Нетривиальная зависимость $\delta f_{\mathbf{k}}$ от \mathbf{k}_F описывается функцией вида

$$\delta g_x(\mathbf{k}_F) = \frac{\delta f_x(\mathbf{k}_F)}{c_1^2} - k_F^2.$$

Стереографические проекции кривых $\delta g_x(\mathbf{k}_F) = \text{const}$ для трех значений температуры представлены на рис. 21. "Горячие" пятна на ПФ находятся в области вблизи точки (110). Как видно из рисунка, отвечающего температуре $T/T_D = 0,05$, при которой вымерзают процессы с перебросом, δg_x минимальна при $\mathbf{k}_F \in (110)$. Неравновесные электроны "уходят" из той области ПФ, где они наиболее эффективно рассеиваются. При температурах

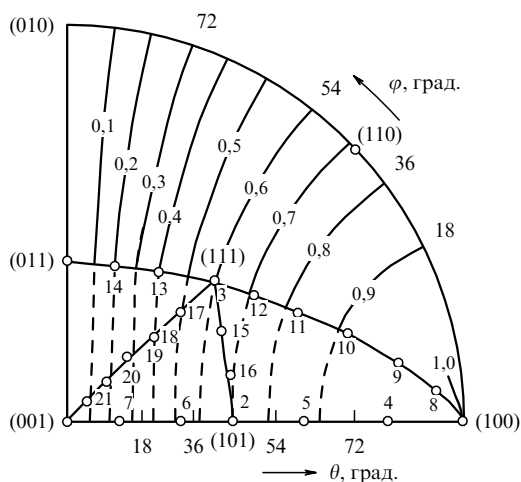


Рис. 20. Стереографические проекции кривых $k_x = \text{const}$; точки — узлы квадратной сетки для неприводимой части зоны Бриллюэна [86].

$T/T_D = 0,02$ и $T/T_D = 0,2$, меньших и бóльших, чем $T/T_D = 0,05$, роль U-процессов в сопротивлении менее существенная. Соответственно, величина δg_x при $k_F \in (110)$ меньше (по модулю).

В работе [84] были исследованы четыре группы образцов лития с различной степенью химической чистоты: ${}^6\text{Li}$ (отношение сопротивления при комнатной температуре к остаточному $\text{RRR} = 800$), ${}^7\text{Li}$ ($\text{RRR} = 1000$), ${}^7\text{Li}$ ($\text{RRR} = 370$) и сплав изотопов ${}^{7+6}\text{Li}$ (44,5% ${}^6\text{Li}$ и 55,5% ${}^7\text{Li}$, $\text{RRR} = 650$). Образцы изготовлялись в виде проволок длиной примерно 30 см и диаметром 0,5 мм. Измерения сопротивления выполнены стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе. Экспериментальные данные для изотопического эффекта $\eta_{\Delta M} = ({}^7\rho - {}^6\rho)/{}^6\rho$ в наиболее химически чистых образцах ($\text{RRR} \approx 1000$) представлены на рис. 19 сплошной линией. Штриховой линией на этом рисунке показаны теоретические данные, полученные с использованием универсального соотношения

$${}^7\rho(T) = {}^6\rho(T')\sqrt{\frac{6M}{7M}},$$

где $T' = T\sqrt{7M/6M}$. Видно, что теоретическая зависимость близка к экспериментальной.

На рисунке 22 приведены кривые для образцов с относительно высоким содержанием химических приме-

сей. В данном случае экспериментальные кривые 2 и 3, описывающие изотопический эффект в ρ для смеси изотопов

$$\eta' = \frac{{}^{7+6}\rho - {}^6\rho}{{}^6\rho}, \tag{4.4a}$$

$$\eta'' = \frac{{}^7\rho - {}^{7+6}\rho}{{}^7\rho}, \tag{4.4б}$$

не совпадают с теоретическими 4 и 5, рассчитанными с помощью универсального соотношения. Причина в том, что ${}^{7+6}\text{Li}$ отличался от ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ не только изотопическим составом, но и содержанием сторонних примесей. А именно, образец ${}^{7+6}\text{Li}$ был более загрязненным, чем образцы ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$. При этом влияние изотропизации δf_k посторонними примесями на сопротивление $\rho(T)$ описывается параметром $\eta_{\text{im}} = ({}^7\rho_{\text{im}} - {}^7\rho)/{}^7\rho$, который представляет собой относительную разность сопротивлений "грязного" и чистого образцов ${}^7\text{Li}$. Соответствующая кривая на рис. 22 помечена индексом 1. Учитывая влияние примесей, вместо уравнений (4.4) имеем

$$\eta' = \eta'_{\Delta M} + \eta'_{\text{im}}, \tag{4.5a}$$

$$\eta'' = \eta'_{\Delta M} - \eta'_{\text{im}}. \tag{4.5б}$$

Иными словами, кривые 4 и 5 можно представить как сумму и разность кривой 1 и кривых 2 и 3.

Таким образом, на примере изотопических сплавов лития было наблюдеено существенное изменение $\rho(T)$, вызванное как изотопической деформацией фононного спектра, так и частичным подавлением тонкой структуры неравновесной части электронной функции распределения δf_k из-за упругого рассеяния посторонними химическими примесями.

4.2. Остаточное электрическое сопротивление

Обсудим вопрос об остаточном электрическом сопротивлении химически чистых металлов, представляющих собою смеси изотопов. Имея в виду качественную сторону явления, предположим, что электронная поверхность Ферми близка к сферической. Тогда для описания остаточного сопротивления можно воспользоваться выражением вида (см., например, [9])

$$\rho_r = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau_{\text{iso}}}, \quad \frac{1}{\tau_{\text{iso}}} = \frac{mk_F}{\pi\hbar^3\Omega_0} \int_0^1 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 S(\mathbf{q}). \tag{4.6}$$

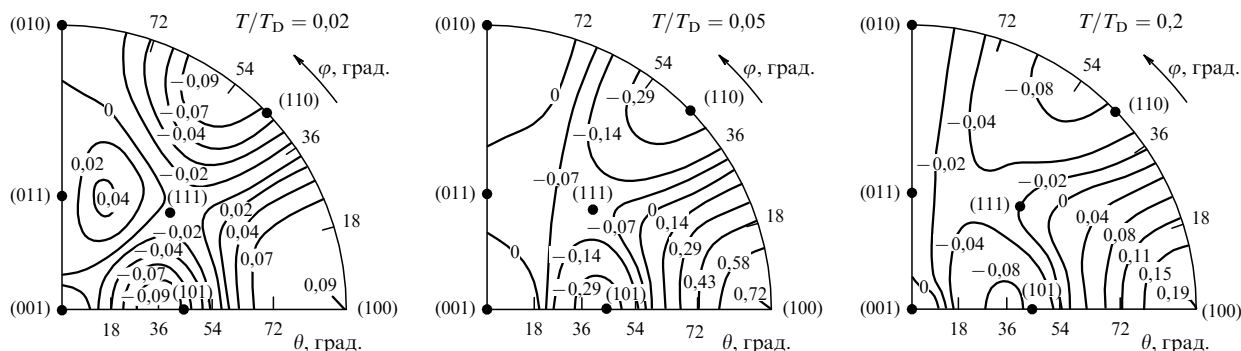


Рис. 21. Угловая структура неравновесного распределения электронов $g(\mathbf{k}_F)$ для лития.

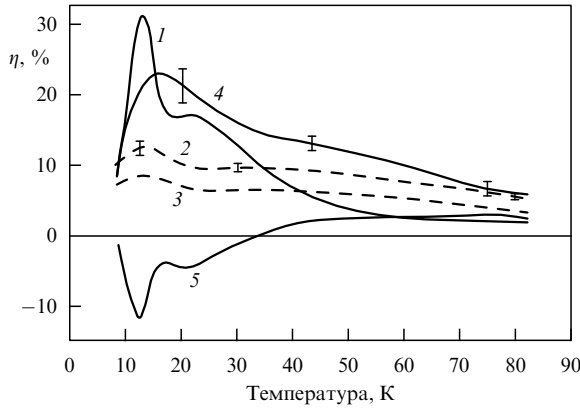


Рис. 22. Температурная зависимость изменения электросопротивления лития $\eta(T)$, обусловленного изотопическим эффектом и явлением изотропизации. Сплошные кривые получены из результатов эксперимента, штриховые — расчетные данные: 1 — $\eta_{\text{im}} = (\rho_{\text{im}} - \rho) / \rho$, 2 — $\eta_{\Delta M, \text{теор}} = (\rho^{+6} - \rho) / \rho$, 3 — $\eta_{\Delta M, \text{теор}} = (\rho - \rho^{-7+6}) / \rho$, 4 — $\eta' = (\rho^{+6} - \rho) / \rho = \eta_{\Delta M} + \eta'_{\text{im}}$, 5 — $\eta'' = (\rho - \rho^{-7+6}) / \rho = \eta''_{\Delta M} + \eta''_{\text{im}}$ [84].

Здесь приняты следующие обозначения: e и m — заряд электрона и его масса, n — электронная плотность; \mathbf{q} — вектор рассеяния, а \mathbf{k}_F — импульс электрона на поверхности Ферми. Кроме того, фактор $S(\mathbf{q})$, характеризующий упругое борновское рассеяние электронов в решетке с динамическим и статическим беспорядком, определяется как

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})] V_n(\mathbf{q}) V_{n'}(\mathbf{q}), \quad (4.7a)$$

где $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^{(0)} + \zeta_n$ и $V_n(\mathbf{q})$ — фурье-компонента электронного псевдопотенциала.

Псевдопотенциал V_n , описывающий рассеяние электрона на n -м ионе, представляет собою произведение статической части V_0 , величина которой не изменяется от одного узла решетки к другому узлу, на динамический фактор Дебая–Валлера (ДВ) $W_n(\mathbf{q}) = \langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_n(0))^2 \rangle$, который зависит от массы колеблющегося атома:

$$V_n(\mathbf{q}) = V_0(\mathbf{q}) \exp\left[-\frac{W_n(\mathbf{q})}{2}\right], \quad (4.7b)$$

вследствие чего разность $V_n - V_{n'}$ оказывается отличной от нуля и наряду с полем статических смещений приводит к конечному сопротивлению.

Поскольку динамические и статические смещения малы по сравнению с расстояниями между атомами, можно разложить экспоненты в соотношениях (4.7) в ряд, сохраняя лишь три первых слагаемых. Члены, содержащие дельта-функцию по импульсу, не приводят к сопротивлению. Так что рассеяние электронов проводимости описывается формулой вида [87]

$$S(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{N} \left\{ \frac{1}{2} \Delta W(\mathbf{q}) \Delta W(\mathbf{q}) + (\mathbf{q}\zeta(\mathbf{q}))(\mathbf{q}\zeta(\mathbf{q})) + \left[(\mathbf{q}\zeta(\mathbf{q})) \Delta W(\mathbf{q}) - (\mathbf{q}\zeta^*(\mathbf{q})) \Delta W(\mathbf{q}) \right] \right\}. \quad (4.8)$$

При этом явное выражение для пространственной фурье-компоненты статических смещений $\zeta(\mathbf{q})$ было получено в

обзоре [88] в разделе 3. Что касается динамического фактора, то в идеальной решетке W_n не зависит от узельного индекса n . Это приводит к тому, что в соотношении (4.8) фигурирует фурье-компонента величины $\Delta W_n = W_n(\Delta M \neq 0) - W_0(\Delta M = 0)$. Имеем

$$\begin{aligned} \Delta W(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \sum_n \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^{(0)}] \Delta W_n = \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^{(0)}] q^\alpha q^\beta \Delta K_{nn}^{\alpha\beta} = \\ &= -\frac{1}{2} q_\alpha q_\beta \frac{\Delta M}{M_0} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2} Z_{\mathbf{q}_1, \mathbf{j}_1, \mathbf{q} + \mathbf{q}_1, \mathbf{j}_2}^{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Принимая во внимание сказанное, отметим, что первый член в (4.8) описывает рассеяние, обусловленное различием динамических факторов ДВ между атомом матрицы и изотопической примеси, второй — рассеяние на околопримесных статических смещениях, а третий — интерференционное рассеяние.

Если примеси рассматриваются как изолированные, то при определении сопротивления следует заменить в (4.8) величину $1/N$ на концентрацию дефектов c . В случае смеси изотопов вместо c появляется параметр изотопического беспорядка ξ^2 .

Воспользуемся простейшей моделью линейной атомной цепочки (см. соотношения (3.15) и (3.16) из раздела 3 обзора [88]) и оценим величины $\Delta W(q)$ и $q\zeta(q)$. Опираясь на (4.9) и (3.13) из [88], можно показать, что, во-первых,

$$\Delta W(q) \propto -\frac{1}{2} \epsilon q^2 l^2. \quad (4.10)$$

Одновременно с учетом (3.13a)–(3.13г) из [88] имеем

$$q\zeta(q) \propto -\frac{1}{2} \lambda \epsilon \frac{\sqrt{f_2/M_0}}{\omega_q} ql, \quad \lambda = \frac{g_3 l}{2f_2} > 1. \quad (4.11)$$

Отсюда следует, что в области малых и промежуточных значений вектора рассеяния \mathbf{q} , где потенциал $V_n(\mathbf{q})$ не мал, доминирует рассеяние, обусловленное статической деформацией решетки. В области значений q , близких к $2k_F$ (т.е. больших углов рассеяния), когда $V_n(2k_F) \ll V_n(q=0)$, в принципе существен и вклад от рассеяния, обусловленного различием динамических факторов W_n .

В рамках микроскопической теории кинетических коэффициентов регулярных металлов [89] в работе [87] выполнены расчеты остаточного сопротивления для лития, имеющего два стабильных изотопа ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$. Оценки вкладов в ρ_r , связанные с различием динамических амплитуд электрон-ионного взаимодействия и с полями околопримесных статических смещений, показали, что они различаются приблизительно в 5 раз. При этом вклад из-за дисторсии решетки является основным.

Обратим внимание на то, что в слабых металлических растворах со стандартными примесями замещения остаточное сопротивление определяется процессами рассеяния электронов на дефектах, которые обусловлены различием статических амплитуд. Вклад в ρ_r из-за рассеяния на смещенных около дефекта атомах матрицы сравнительно мал. Исключение составляют изоэлектронные слабые растворы, где при учете дисторсии решетки сопротивление ρ_r может измениться в относительных единицах на несколько десятков процентов (см.,

например, [90]). И только в случае химически чистых металлов с изотопическими примесями могут преобладать процессы рассеяния, связанные со статическими смещениями.

Изотопический беспорядок в решетке ограничивает длину свободного пробега электронов проводимости. Как известно, в непериодических металлах при комнатной температуре длина пробега определяется рассеянием электронов на фононах, причем (см., например, [9]) $A_{ph} \sim 50 T_m/T$, где T_m — температура плавления. Значение A_{ph} порядка нескольких сотен ангстрем. При температуре абсолютного нуля в металле с изотопическим беспорядком длина пробега A_{iso} , связанная с рассеянием из-за различия динамических амплитуд и статических смещений, по порядку величины равна

$$A_{iso} \sim \frac{1}{\xi^2} \frac{l^2}{\langle u^2 \rangle} \frac{1}{Y} \left(\frac{V_0(2k_F)}{V_0(q=0)} \right)^2 A_{ph}, \quad (4.12)$$

где Y учитывает рост сопротивления за счет влияния статических смещений. Параметр $\langle u^2 \rangle/l^2 \sim 10^{-3}$. В случае природных изотопических смесей таких металлов, как литий, цинк и олово, параметр $\xi^2 \geq 10^{-4}$. Для молибдена $\xi^2 \approx 6 \times 10^{-4}$. Для названных металлов оказывается, что $A_{iso} \sim 0,1$ см, а без учета дисторсии ($Y=1$) — $A_{iso} \sim 1$ см. Оценки показывают, что в случае сильно разупорядоченных изотопических смесей, например смеси равных количеств изотопов двух сортов, длины пробегов A_{iso} могут уменьшиться более чем на порядок за счет роста параметра изотопического беспорядка ξ^2 .

Померанчук первым указал в [91] на то, что при нулевой температуре в химически чистых металлах, в узлах кристаллической решетки которых находятся изотопы разных сортов, из-за динамического беспорядка появляется конечное остаточное сопротивление ρ_r . Согласно его теории сопротивление возникает в более высоком порядке по электрон-ионному взаимодействию, чем в борновском приближении. Изотопический эффект обусловлен тем, что фононы, возникающие в виртуальных состояниях при рассеянии электронов, испытывают влияние изотопического беспорядка. Соответствующее этому процессу сопротивление ρ'_r пропорционально параметру электрон-ионного взаимодействия в четвертой степени. По сравнению с соотношением (4.6) выражение для ρ'_r содержит дополнительный множитель $[V_0(2k_F)/\epsilon_F]^2$ (ϵ_F — энергия Ферми), который в случае нормальных металлов оказывается очень малым (см., например, [92]). По этой причине вклад в сопротивление из-за процесса рассеяния, предложенного Померанчуком в [91], по-видимому, незначительный.

Каган и один из авторов показали в [78], что в решетке с изотопическим беспорядком конечное сопротивление ρ_r существует уже в борновском приближении. Они учли, что истинный псевдопотенциал рассеяния электрона на n -м ионе a_n представляет собой произведение статической части V_0 на фактор ДВ. В результате этого разность $V_n - V_n'$ отлична от нуля, и остаточное сопротивление появляется в стандартном приближении. Влияние на ρ_r полей статических смещений $\{\zeta_n\}$, возникающих вокруг изотопических примесей, проанализировано в [87]. При этом был учтен и вклад, связанный с различием динамических факторов.

Насколько известно авторам, вопрос об остаточном электросопротивлении в изотопически неоднородном

металле экспериментально исследовался ранее только Зерновым и Шарвиным на примере олова природного изотопического состава [93]. Измерения сопротивления ряда монокристаллических образцов олова различной степени чистоты были выполнены бесконтактным методом, сводящимся к измерению момента сил, действующих на сферический образец во вращающемся магнитном поле. Диаметр образцов олова составлял примерно 12,6 мм. Согласно полученным данным длина свободного пробега электронов при $T \rightarrow 0$, равная примерно 3 мм в самом чистом из исследованных образцов, может быть ограничена рассеянием на изотопах, поскольку теория [87] дает для пробега величину 1–10 мм. Чтобы провести детальное сравнение с теорией, необходимы данные для образцов с разным изотопическим составом.

5. Заключение

В последнее десятилетие при решении проблемы влияния изотопического беспорядка на кинетические коэффициенты получены интересные и важные результаты. В первую очередь выделим работы по теплопроводности $\kappa(T)$, где влияние изотопического разупорядочения кристаллической решетки наибольшее. Были выполнены эксперименты на совершенных монокристаллах углерода, германия, кремния с разной композицией изотопов, включая случай высокообогащенных кристаллов, в широком интервале температур. Установлено, что при комнатной температуре рассеяние фононов на флуктуациях изотопической массы значительно ограничивает теплопроводность в кристаллах с природным изотопическим составом. Для германия и кремния исследовано изменение значений $\kappa(T)$ в максимуме при низких температурах в зависимости от меры изотопического беспорядка ξ^2 . Что касается теории теплопроводности решеток, то феноменологического типа модель Каллауэя, учитывающая ангармонические N- и U-процессы рассеяния, обобщена на случай систем с сильно анизотропным фононным спектром. В рамках такой модели проанализирована роль различных процессов рассеяния фононов. Наряду с этим теплопроводность германия и кремния была рассмотрена в микроскопическом подходе на основе прямого решения кинетического уравнения. Выявлен заметный вклад оптических мод в перенос тепла. Существенной оказалась и тонкая структура неравновесной функции распределения фононов.

Выполненные на данный момент теоретические расчеты позволяют описать влияние изотопического беспорядка на поведение $\kappa(T)$ как в области максимума, так и при комнатной температуре только на качественном уровне. Значительное количественное расхождение между теорией и экспериментом требует использования более совершенных методов теоретических расчетов и, в частности, выяснения роли анизотропии упругого рассеяния фононов на изотопах.

Наряду с теплопереносом, где изотопическое разупорядочение может более чем на порядок уменьшить теплопроводность при низких температурах, начаты исследования изотопических эффектов в термоэдс $Q(T)$ полупроводников. В случае низких температур, при которых в термоэдс доминирует вклад из-за процессов увлечения электронов длинноволновыми фононами, процессы рассеяния рэлеевского типа ($\sim \omega^4$) неэффективны для этих фононов и величина $Q(T)$ не должна

зависеть от меры изотопического беспорядка ξ^2 . Однако эксперимент показал, что в кристаллах германия величина термоэдс значительно уменьшается с ростом ξ^2 . Такая зависимость может быть обусловлена подавлением процессов двухступенчатого увлечения из-за изотопического беспорядка. Возможны и другие сценарии — например, проявление процессов слабой локализации в ангармоническом фононном газе. Детального теоретического анализа данных этого эксперимента на основе микроскопических моделей для германия пока нет. Отметим, что теоретическое рассмотрение должно проводиться с учетом анизотропии фононного спектра и включением двух групп фононов (l - и t -мод). Следует явно учитывать наличие для носителей электронных и дырочных листов поверхности Ферми. Кроме того, важной может оказаться интерференция между упругими и неупругими процессами рассеяния, которые существенно меняют стационарные распределения электронов и фононов. Заметим, что в этом случае нужно также учесть упругое рассеяние электронов на статических смещениях, возникающих в кристаллах с несколькими сортами изотопов.

Изотопические эффекты в электрическом сопротивлении $\rho(T)$ металлов, вообще говоря, оказываются небольшими. Наблюдение линейного по разности масс изотопов эффекта, обусловленного деформацией фононного спектра при изменении изотопического состава, затруднено из-за влияния посторонних примесных атомов, которые инициируют подавление тонкой структуры неравновесной функции распределения электронов. Что касается эффектов второго порядка, то они приводят к конечному остаточному сопротивлению ρ_r при $T \rightarrow 0$. Теоретические оценки показывают, что упругое рассеяние электронов на статических смещениях около изотопов в химически чистых соединениях может определять величину сопротивления ρ_r .

Изменение свойств монокристаллов, и в частности теплопроводности, с помощью модификации их изотопического состава становится полезным методом в производстве материалов для различных применений. Так, изотопически обогащенный алмаз продемонстрировал гораздо лучшую работу в качестве монохроматора синхротронного излучения, чем природный алмаз [94]. Неожиданно большое увеличение теплопроводности в обогащенном кремнии, заявленное в работе Т. Руфа и др. [48], послужило основанием для попытки коммерческого использования этого материала в микроэлектронике (см. соответствующую информацию на Интернет сайте компании ISONICS по адресу <http://www.isonics.com>).

В последние 10–15 лет появились новые прецизионные данные по влиянию изотопного состава полупроводников на структурные свойства и электронный спектр. Их анализ выходит за рамки настоящей статьи. В этой связи отметим, что обзор первых данных (главным образом, экспериментальных) по изотопическим эффектам в структурных свойствах твердых тел сделал В.С. Коган в 1962 г. [95]. Обсуждение изотопических эффектов в электронном спектре полупроводников можно найти в работах [96–100].

В заключение сделаем несколько замечаний общего характера. С точки зрения теории исследование изотопических эффектов в твердом теле представляется весьма заманчивой проблемой. В большинстве случаев измене-

ние изотопической массы является малым параметром, наличие которого позволяет последовательным образом аналитически определить перенормировку той или иной физической величины в форме функционала от спектральных характеристик регулярного кристалла, вследствие чего становятся возможными детальные расчеты на основе уже апробированных микроскопических моделей с известными значениями параметров. Часто изотопические сдвиги конкретных физических величин определяются сравнимыми по порядку величины вкладами от разных эффектов. Поэтому при выполнении расчетов требуется аккуратность. Заметим, что изучение изотопических эффектов при замещении изотопов часто оказывается полезным методом проверки более общих теорий и теоретических моделей.

Что касается экспериментов по исследованию влияния изотопического состава на свойства твердых тел, то, как правило, они являются достаточно дорогостоящими и трудоемкими, а в организационном плане весьма сложными, поскольку требуют относительно большого количества стабильных изотопов. Ранее предприятия, занимавшиеся разделением изотопов, были ориентированы почти исключительно на решение задач военно-промышленного комплекса, что соответствующим образом ограничивало список доступных в достаточных количествах изотопов. Однако после окончания холодной войны ситуация изменилась и в разумных объемах появились новые стабильные изотопы. В этот период произошло определенное объединение усилий западных и российских ученых в деле исследования изотопических эффектов в твердых телах, которое, как теперь ясно, оказалось успешным и плодотворным. Был достигнут существенный прогресс в получении химически весьма чистых и структурно почти бездефектных полупроводниковых кристаллов с заданной композицией изотопов, включая случаи как высокообогащенных (почти моноизотопных) кристаллов, так и материалов с максимальным изотопическим беспорядком. Например, были изготовлены массивные монокристаллы алмаза, германия и кремния. Обширные исследования изотопических эффектов в статических, динамических и кинетических свойствах позволили развить и проверить соответствующие экспериментальные и теоретические методы, наряду с решением важных задач прикладного характера. Фактически сформировалось новое направление в прикладной физике — изотопическая инженерия материалов [97, 101, 102].

В работы по исследованию изотопических эффектов в твердых телах было вовлечено очень много специалистов из разных стран, перечислить имена которых почти невозможно. Однако мы хотим отметить тех, чей вклад является выдающимся. Это — проф. М. Кардона и его группа из Института Макса Планка в Штутгарте (постоянная кристаллической решетки, фононный и электронный спектры полупроводников, теплопроводность), проф. Ю. Халлер и К. Ито (Национальная лаборатория им. Лоуренса в Беркли, США; выращивание кристаллов германия с разным изотопическим составом, исследование его свойств), Т. Энтони и В. Банхолзер (фирма General Electric, выращивание изотопически модифицированных алмазов, исследование их свойств), проф. В.И. Ожогин (РНЦ "Курчатовский институт", изотопы для полупроводниковых материалов, исследование изотопических эффектов).

Благодарим Л.А. Максимова за внимательное прочтение рукописи, за ценные замечания и советы. Выражаем признательность Ю.М. Кагану, Н.А. Черноплекову, В.Ю. Баранову за внимание и поддержку. Работа частично финансировалась РФФИ (гранты № 01-02-16508, № 01-02-17469) и CRDF (грант № RP2-2274).

6. Приложения

Приложение А. Выбор моментов

При низких температурах фонон-фононные переходы являются существенно неупругими. Поскольку возбуждены фононы только с малыми квазиимпульсами, переходы с перебросом возможны для неравновесных мод, расположенных лишь в некоторой части зоны Бриллюэна. В результате вероятность перехода в регулярном кристалле $P(l, l')$ должна зависеть и от абсолютного значения \mathbf{q} и \mathbf{q}' , и от их относительной ориентации в пространстве обратной решетки. Нормальные процессы обеспечивают наличие конечного числа неравновесных мод в области их наиболее эффективного рассеяния с перебросом. Появление в кристаллической решетке разных изотопов, на которых фононы рассеиваются упругим образом, дополнительно изотропизирует неравновесную функцию распределения фононов $\Phi(l)$. Такая изотропизация имеет место при температурах, когда скорости процессов неупругого рассеяния на фононах и упругого рассеяния на примесях одинаковы по порядку величины. Но в условиях сильной анизотропии фононного спектра (как в германии), связанной со слабодисперсными поперечными модами, упругое рассеяние из-за изотопического беспорядка также оказывается существенно анизотропным (см., например, [45]). Поэтому при низких температурах из-за U-процессов и анизотропии спектра явный учет нестандартной структуры функции распределения $\Phi(l)$ имеет принципиальный характер. Как отмечалось выше, при $T \geq T_D/6$ эффективными являются ангармонические процессы рассеяния разных типов и возбуждены все группы фононов. При этом роль изотопического рассеяния незначительна. В такой ситуации уже стандартное распределение $\Phi_z(l) \propto v_z \omega(l)$ должно удовлетворительно описывать реальное распределение по импульсам. Однако и здесь возможно влияние сильной анизотропии спектра фононов на Φ .

Принимая во внимание сказанное, изложим регулярный метод построения линейно независимых моментов, фигурирующих в разложениях для стационарного распределения $\Phi_z(l)$. По определению $\Phi_z(l) = \omega(l) \tilde{\Phi}_z(l)$ — периодическая кусочно-непрерывная функция с периодом решетки, обладающая точечной группой симметрии кристалла. Функцию $\tilde{\Phi}_z(l)$ можно разложить в ряд по функциям $g_z^{(im)}(l)$, $f_j^{(ri)}(\mathbf{q})$. При этом момент $g_z^{(im)}$ преобразуется по векторному представлению и характеризует угловую зависимость распределения. Моменты типа $f_j^{(ri)}(\mathbf{q}) = (q/q_D)^a$ ($a = 0, n_r$) учитывают зависимость распределения от $|\mathbf{q}|$. Если \mathbf{q} задается вне первой зоны Бриллюэна, то следует рассмотреть величину $\mathbf{q} + \mathbf{B}$, где \mathbf{B} — один из векторов обратной решетки.

По теореме Рисса–Фишера, если $\{\varphi(r)\}$ — полный ортонормированный набор функций и последовательность чисел η_r такая, что ряд $\sum_{r=1}^{\infty} \eta_r^2$ сходится, то $\eta_1 \varphi^{(1)} + \eta_2 \varphi^{(2)} + \dots$ сходится в среднем к Φ . При этом согласно теореме единственности $\{\eta_r\}$ задают одно-

значно почти всюду $\Phi(q)$ в области определения, в частности, если $\Phi(\mathbf{q})$ непрерывна, то непрерывна всюду.

Рассмотрим подробнее моменты типа $g_z^{(im)}$. По условию они обладают теми же свойствами, что и компоненты вектора групповой скорости $v^\alpha(l) = \partial \omega(l) / \partial q^\alpha$. Для сокращения записи индекс поляризации мод j в дальнейшем в этом разделе будем опускать.

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

$$g_z^{(im)}(\mathbf{q}) = v_{\alpha_1}^{(i_1)} \dots v_{\alpha_j}^{(i_j)}, \quad i_1 + i_2 + \dots + i_j = m, \quad (\text{П.1})$$

где i_s — целые числа. В случае кубического кристалла при преобразованиях симметрии $G \in O_h$ компонента $v_z(\mathbf{k})$ преобразуется как базисная функция неприводимого представления $v = F_{1u}$. Моменты же (П.1) при $n \neq 1$ осуществляют базис приводимого представления F_{nv} , являющегося прямым произведением n представлений Γ_v :

$$\Gamma_{nv} = \bigotimes_{i=1}^n \Gamma_v. \quad (\text{П.2})$$

Что касается функции Φ_z , то она преобразуется по неприводимому представлению F_{1u} . Поэтому из набора моментов (П.1), образующих базис представлений (П.2), следует выбрать функции, имеющие тип симметрии F_{1u} .

В случае металла с кубической симметрией искомые моменты можно определить с помощью проекционных операторов

$$P^{(v)} = \frac{f^{(v)}}{g} \sum_G \chi_v(G) G. \quad (\text{П.3})$$

Здесь f_v — размерность неприводимого представления v , $\chi_v(G)$ — характер неприводимого представления v для G . Имеем

$$g_v = P^{(v)} g_n, \quad (\text{П.4})$$

где g_n — базисная функция приводимого представления Γ_{nv} .

Учитывая, что компоненты групповой скорости v_x, v_y и v_z преобразуются под действием G как координаты x, y и z , и непосредственно используя (П.3) и (П.4), можно найти функции g_v .

Полное число линейно независимых функций вида (П.1) для некоторого m равно $(m+1)(m+2)/2$. Число фигурирующих в разложении для $\Phi_z(\mathbf{q})$ линейно независимых моментов типа $\{g_z^{(im)}\}$ существенно меньше. Оно задается кратностью вхождения v -го представления m_v в приводимое представление Γ_{nv} . Если известны характеры $[\chi^n]G$ представления Γ_{nv} , то

$$m_v = \frac{1}{g} \sum_C g_C \chi_v(C) [\chi^n](C), \quad (\text{П.5})$$

где g_C и g — числа элементов в классе C и в группе. По определению представление Γ_{nv} , реализуемое функциями вида $v_{\alpha_1}^{(i_1)} \dots v_{\alpha_j}^{(i_j)}$, симметрично по всем индексам $\alpha_1 \dots \alpha_j$. Характеры для таких представлений находятся по следующей формуле [95]:

$$[\chi^n]G = \sum_{\{p\}} \frac{\chi^{p_1}(G) \dots \chi^{p_n}(G)}{p_1! 2p_2! \dots np_n!}. \quad (\text{П.6})$$

В (П.6) p_i — целые положительные числа. Символ $\{\dots\}$ означает суммирование по всем возможным наборам p_i , удовлетворяющим условию

$$p_1 + 2p_2 + \dots + np_n = n.$$

В таблице П.1 приведены характеры тензорных представлений $\Gamma_{nv} = \bigotimes_{i=1}^n \Gamma_{1u}$ для кубических кристаллов, m — кратность вхождения Γ_{1u} в Γ_{nv} и эквивалентные базисы (набор линейно независимых моментов) неприводимого представления Γ_{1u} .

Таблица П.1. Характеры тензорных представлений Γ_{nv} и эквивалентные базисы неприводимого представления Γ_{1u} . m — кратность вхождения Γ_{1u} в Γ_n для группы O_h

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

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

В [96] содержатся таблицы, в которых для большинства кристаллических классов и текстур приведены явные выражения для простейших векторных функций $\mathbf{A}(\mathbf{k})$, совместимых с симметрией кристаллов и текстур. Используя эти таблицы, можно определить первые два-три дополнительных угловых момента.

Обратим внимание на то, что при выборе распределения в форме

$$\Phi_z(l) = v_z(l) \omega(l) F_j(\mathbf{q})$$

для описания угловой зависимости можно использовать, вообще говоря, гармоники. Они представляются в виде некоторой комбинации сферических гармоник и обладают соответствующей симметрией кристалла. Для гексагональных, тетрагональных и тригональных кристаллов подобные гармоники определены в работе [97].

Таблица П.2. Характеры тензорных представлений Γ_n , Γ_m и эквивалентные базисы неприводимых представлений A_{1g} (n — четное) и E_u (n — нечетное) для групп D_{4h} и D_{6h} . Класс для D_{4h} помечен звездочкой

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

Наборы моментов симметризованных и линейно независимых $\{g_x^{(j)}\}$ могут также использоваться в задачах электропроводности. В частности, с их помощью анализировалось низкотемпературное сопротивление металла лития с однолистной поверхностью Ферми. Принималось, что литий имеет кубическую структуру. При решении кинетического уравнения для определения тонкой угловой структуры неравновесной части электронной функции распределения учитывались следующие моменты:

$$g_x^{(1)} = g_s(\mathbf{n}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha} n_{\alpha},$$

$$g_x^{(2)} = \sum_{\alpha} v_{\alpha}^3 n_{\alpha},$$

$$g_x^{(3)} = \sum_{\alpha} v_{\alpha}^5 n_{\alpha},$$

$$g_x^{(4)} = (v_x^4 + v_y^4 + v_z^4) g_s(\mathbf{n}),$$

$$g_x^{(5)} = \sum_{\alpha} v_{\alpha}^7 n_{\alpha},$$

$$g_x^{(6)} = (v_x^6 + v_y^6 + v_z^6) g_s(\mathbf{n}),$$

$$g_x^{(7)} = \sum_{\alpha} v_{\alpha}^9 n_{\alpha},$$

$$g_x^{(8)} = (v_x^8 + v_y^8 + v_z^8) g_s(\mathbf{n}),$$

где v_{α} — групповая скорость электрона, \mathbf{n} — единичный вектор в направлении внешнего поля [98, 99].

Заметим, что в теории электропроводности в общем случае многолистных поверхностей Ферми, как правило, оперируют с ферми-поверхностными гармониками (см., например, монографии [98, 99]).

Приложение Б. Векторы поляризации в моноатомной решетке

Рассмотрим базисное уравнение, с помощью которого определяются собственные частоты $\omega(l)$ и векторы поляризации $\mathbf{e}(k | l)$ для колебательных мод $l = \{\mathbf{q}, j\}$ (\mathbf{q} — квазимпульс, j — поляризационный индекс) моноатомного кристалла с произвольным изотопическим составом (его маркируем индексом s). Имеем

$$\omega_c^2(l) e_{\alpha}^c(k | l) = \sum_{k', \alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk' | \mathbf{q}) e_{\alpha'}^c(k' | l). \tag{П.7}$$

Здесь $\Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk' | \mathbf{q})$ — динамическая матрица кристалла, α и α' — декартовы индексы, k — номер позиции атома в элементарной ячейке. Матрица Φ задается соотношением

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk' | \mathbf{q}) &= \frac{1}{M_c} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}(kk' | \mathbf{q}) = \\ &= \frac{1}{NM_c} \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}k, \mathbf{m}'k') \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}'}^{(0)})]. \end{aligned} \quad (\text{П.8})$$

В этом уравнении $\varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}k, \mathbf{m}'k')$ — матрица силовых параметров второго порядка, \mathbf{m} — вектор узла решетки, N — число элементарных ячеек. Заметим, что матрица Φ не зависит от средней массы M_c .

Как показано в нашей работе [88], в случае монокристалла для частот колебательных мод выполняется соотношение вида

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c} = -1 + O\left(\left(\frac{\Delta M}{M_c}\right)^2, \frac{\Delta M}{M_c} \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2}\right). \quad (\text{П.9})$$

Отсюда следует, что

$$\omega_c(l) = w(l) M_c^{-1/2}. \quad (\text{П.10})$$

По определению значение $w(l)$ не зависит от M_c .

Подставим (П.10) в (П.7). С учетом соотношения (П.8) получаем

$$w^2(l) e_c^2(k | l) = \sum_{k', \alpha'} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}^c(kk' | \mathbf{q}) e_{\alpha'}^c(k' | l). \quad (\text{П.11})$$

Из этого уравнения непосредственно видно, что в отличие от фоновых частот векторы поляризации $\mathbf{e}(k | l)$ не зависят от массы для конкретной композиции изотопов.

Список литературы

- Berman R, Foster E L, Ziman J M *Proc. R. Soc. London Ser. A* **237** 344 (1956)
- Slack G A *Phys. Rev.* **105** 829 (1957)
- Geballe T H, Hull G W *Phys. Rev.* **110** 773 (1958)
- Carruthers P *Rev. Mod. Phys.* **33** 92 (1961)
- Berman R J *Phys. Chem. Solids* **59** 1229 (1998)
- Callaway J *Phys. Rev.* **113** 1046 (1959)
- Bättinger H *Principles of the Theory of Lattice Dynamics* (Weinheim: Physik-Verlag, 1983)
- Вопросы квантовой теории необратимых процессов*: Сб. статей (Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича) (М.: ИЛ, 1961)
- Займан Д *Электроны и фононы* (М.: ИЛ, 1962)
- Omini M, Sparavigna A *Physica B* **212** 101 (1995)
- Omini M, Sparavigna A *Phys. Rev. B* **53** 9064 (1996)
- Omini M, Sparavigna A *Nuovo Cimento D* **19** 1537 (1997)
- Ladd A J C, Moran B, Hoover W G *Phys. Rev. B* **34** 5058 (1986)
- Oligschleger C, Schön J C *Phys. Rev. B* **59** 4125 (1999)
- Jund P, Jullien R *Phys. Rev. B* **59** 13707 (1999)
- Volz S G, Chen G *Phys. Rev. B* **61** 2651 (2000)
- Берман Р *Теплопроводность твердых тел* (М.: Мир, 1979)
- Casimir H B G *Physica* **5** 495 (1938)
- Srivastava G P, Verma G S *Can. J. Phys.* **51** 223 (1973)
- Klemens P G *Proc. Phys. Soc. London Ser. A* **68** 1113 (1955)
- Инюшкин А В, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В. Ю. Баранова) (М.: ИздАТ, 2000)
- Srivastava G P *The Physics of Phonons* (Bristol: A. Hilger, 1990)
- Herring C *Phys. Rev.* **95** 954 (1954)
- Simons S *Proc. Phys. Soc. London* **82** 401 (1963)
- Simons S *Proc. Phys. Soc. London* **83** 749 (1964)
- Гуржи Р Н, Максимов А О *ФНТ* **3** 356 (1977)
- Каган В Д, Редько Н А *ФТТ* **100** 1205 (1991)

- Armstrong B H *Phys. Rev. B* **23** 883 (1981)
- Armstrong B H *Phys. Rev. B* **32** 3381 (1985)
- Berman R et al. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **253** 403 (1959)
- Callaway J, von Baeyer H C *Phys. Rev.* **120** 1149 (1960)
- Berman R, Brock J C F *Proc. R. Soc. London Ser. A* **289** 46 (1965)
- Thacher P D *Phys. Rev.* **156** 975 (1967)
- Anthony T R et al. *Phys. Rev. B* **42** 1104 (1990)
- Onn D G et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 2806 (1992)
- Graebner J E et al. *Nature* **359** 401 (1992)
- Wei L et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 3764 (1993)
- Olson J R et al. *Phys. Rev. B* **47** 14850 (1993)
- Slack G A J. *Phys. Chem. Solids* **34** 321 (1973)
- Debye P, in *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität* (Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen, Bd. 6, Eds M Plank et al.) (Leipzig: B.G. Teubner, 1914) p. 19
- Leibfried G, Schlömann E *Nach. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* **4** 71 (1954)
- Непша В И и др. *Докл. АН СССР* **317** 96 (1991)
- Berman R *Phys. Rev. B* **45** 5726 (1992)
- Asen-Palmer M et al. *Phys. Rev. B* **56** 9431 (1997)
- Tamura S *Phys. Rev. B* **27** 858 (1983)
- Holland M G *Phys. Rev.* **132** 2461 (1963)
- Ожогин В И и др. *Письма в ЖЭТФ* **63** 463 (1996)
- Ruf T et al. *Solid State Commun.* **115** 243 (2000)
- Capinski W S et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 2109 (1997)
- Touloukian Y S et al. *Thermophysical Properties of Matter* Vol. 1 (The TPRC Data Series, Ed. Y S Touloukian) (New York: IFI/Plenum, 1970)
- Nilson G, Nelin G *Phys. Rev. B* **6** 3777 (1972)
- Жернов А П *ФТТ* **41** 1185 (1999)
- Жернов А П, Жернов Д А *ЖЭТФ* **114** 1757 (1998)
- Померанчук И *ЖЭТФ* **12** 245 (1942); см. также *Собрание научных трудов* Т. 1 (Отв. ред. В Б Берестецкий) (М.: Наука, 1972) с. 122
- Hamilton R A, Parrott H J E *Phys. Rev.* **178** 1284 (1969)
- Capinski W S, Maris H J, Tamura S *Phys. Rev. B* **59** 10105 (1999)
- Eryigit R, Herman I P *Phys. Rev. B* **53** 7775 (1996)
- Жернов А П *ЖЭТФ* **114** 654 (1998)
- Жернов А П *ФНТ* **26** 1226 (2000)
- Klemens P G *Int. J. Thermophys.* **2** 323 (1981)
- Maris H J *Phys. Rev. B* **41** 9736 (1990)
- Tamura S, Shields J A, Wolfe J P *Phys. Rev. B* **44** 3001 (1991)
- Зырянов П С, Клиггер М И *Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках* (М.: Наука, 1976)
- Ансельм А И *Введение в теорию полупроводников* (М.: Наука, 1978)
- Блатт Ф Д и др. *Термоэлектродвижущая сила металлов* (М.: Металлургия, 1980)
- Аскеров Б М *Электронные явления переноса в полупроводниках* (М.: Наука, 1985)
- Geballe T H, Hull G W *Phys. Rev.* **94** 1134 (1954)
- Herring C *Phys. Rev.* **96** 1163 (1954)
- Гуревич Э Л *ЖЭТФ* **16** 193 (1946)
- Tsidilkovskii I M, Kuleyev I G *Semicond. Sci. Technol.* **11** 625 (1996)
- Кулеев И Г и др. *ЖЭТФ* **114** 191 (1998)
- Оскотский В С и др. *ФТТ* **10** 3247 (1968)
- Талденков А Н, Инюшкин А В, Ожогин В И, Itoh K M, Haller E E, в кн. *Сборник докладов 4-й Всероссийской научной конференции "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул" (Звенигород, 4–8 октября 1999)* (М.: ЦНИИ-атоминформ, 1999) с. 243
- Талденков А Н, Инюшкин А В, Ожогин В И, Itoh K M, Haller E E, в кн. *Труды 32-го Всероссийского совещания по физике низких температур* (Казань, 2000)
- Козлов В А, Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **13** 639 (1971)
- Бельчик А А, Козлов В А *ФТТ* **20** 53 (1986)
- Жернов А П, Чулкин Е П *ЖЭТФ* **109** 602 (1996)
- Каган Ю, Жернов А П *ЖЭТФ* **53** 1744 (1967)
- Крэкнелл А, Уонг К *Поверхность Ферми* (М.: Атомиздат, 1978)
- Snyder D D, Montgomery D J *Phys. Rev.* **109** 222 (1958)
- Dugdal J S, Guban D, Okumura K *Proc. R. Soc. London Ser. A* **263** 407 (1961)

82. Leffler R G, Montgomery D J *J. Phys. Rev.* **126** 53 (1962)
83. Панова Г Х, Самойлов Б Н *ЖЭТФ* **53** 1539 (1967)
84. Бабушкина Н А, Жернов А П, Инюшкин А В *ЖЭТФ* **82** 793 (1982)
85. Bass J *Adv. Phys.* **21** 431 (1972)
86. Лебедев В И *Теория кубатурных формул и вычислительная математика* (Новосибирск: Наука, 1980)
87. Жернов А П *ЖЭТФ* **114** 2153 (1998)
88. Жернов А П, Инюшкин А В *УФН* **171** 827 (2001)
89. Жернов А П, Каган Ю М *ФТТ* **20** 3306 (1978)
90. Porovic Z, Carbotte J P, Piercy G R *J. Phys. F: Metal Phys.* **3** 1008 (1973)
91. Померанчук И *ЖЭТФ* **35** 992 (1959)
92. Хейне В, Коэн М, Уэйр Д *Теория псевдопотенциала* (М.: Мир, 1973)
93. Зернов В Б, Шарвин Ю В *ЖЭТФ* **36** 1038 (1959)
94. Verman L E et al. *Synchr. Radiat. News* **6** (3) 21 (1993)
95. Коган В С *УФН* **78** 579 (1962)
96. Cardona M et al. *J. Phys.: Condens. Matter A* **5** 61 (1993)
97. Haller E E *J. Appl. Phys.* **77** 2857 (1995)
98. Cardona M *Phys. Status Solidi B* **220** 5 (2000)
99. Плеханов В Г *УФН* **167** 577 (1997)
100. Жернов А П *ФТТ* **44** 992 (2002)
101. Berezin A A *J. Phys. Chem. Solids* **50** 5 (1989)
102. Плеханов В Г *УФН* **170** 1245 (2000)
103. Петрашень М И, Трифионов Е Д *Применение теории групп в квантовой механике* (М.: Наука, 1967)
104. Сиротин Ю И, Шаскольская М П *Основы кристаллофизики* (М.: Наука, 1979)
105. Betts D D, Bhatia A B, Horton G K *Phys. Rev.* **104** 43 (1956)
106. Mertig I, Mrosan E, Ziesche P *Multiple Scattering Theory of Point Defects in Metals: Electronic Properties* (Leipzig: BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1987)
107. Жернов А П, Черноплеков Н А, Мрозан Э *Металлы с немагнитными примесными атомами* (М.: Энергоатомиздат, 1992)

Kinetic coefficients in isotopically disordered crystals

A.P. Zhernov, A.V. Inyushkin

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

Some aspects of the behavior of thermal conductivity, thermoelectric power, and electric conductivity in isotopically disordered materials are reviewed in detail. New experimental and theoretical results on the influence of isotopic effects on the thermal conductivity of crystalline semiconductors Ge Si, and diamond are presented. The suppression of phonon-drag thermo-emf in the single crystals of isotopically disordered Ge is discussed. The effects of dynamic and static crystal lattice deformations and of ordinary phonon spectrum deformations on the electrical conductivity of metals at low temperatures are considered.

PACS numbers: **66.70. + f**, **72.10. - d**, 72.15.Eb, 72.20.Pa

Bibliography — 107 references

Received 19 June 2001