Июль 2003 г. *Том 173, № 7*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Изотопические эффекты в динамике решетки

В.Г. Плеханов

Большое число стабильных изотопов и хорошо разработанная технология их сепарации позволили вырастить кристаллы C, LiH, ZnO, CuCl *и* CuBr, Cu_2O, CdS, α-Sn, Ge *и* Si *и др. с управляемым изотопическим составом. Результаты экспериментальных и теоретических исследований свидетельствуют о влиянии изотопического эффекта на тепловые, упругие и колебательные свойства кристаллов. В обзоре показано, что в случае кристаллов* Ge *и* C *с изотопами происходит слабое рассеяние фононов, а в случае* LiH *изменение потенциала рассеяния столь сильно, что приводит к локализации фононов, которые наблюдаются в эксперименте. Подчеркивается, что последовательное описание изотопических эффектов требует учета ангармонизма.*

PACS numbers: 62.20.De, 63.20.Pw, **63.50.+x**

Содержание

1. **Введение (711).**
2. **Упругие свойства (713).**
   2.1. Теоретические основы. 2.2. Экспериментальные результаты. 2.3. Температурная зависимость упругих постоянных.
3. **Тепловые свойства (719).**
   3.1. Зависимость теплопроводности алмаза, германия и кремния от изотопического состава. 3.2. Экспериментальные результаты. 3.3. Влияние температуры и изотопического состава на постоянную решетки.
4. **Колебательные свойства (726).**
   4.1. Дисперсионные кривые и плотность фононных состояний. 4.2. Спектры комбинационного рассеяния изотопически-смешанных монокристаллов. 4.3. Эффекты разупорядочения в спектрах комбинационного рассеяния света изотопически-смешанных кристаллов.
5. **Заключение (736).**

Список литературы (736).

1. Введение

Понятие "изотоп" в науку ввел Содди в 1910 г. при изучении радиоактивности (см., например, [1]). Согласно Содди изотопы — это химические элементы с одинаковым атомным номером (одинаковым электрическим зарядом), но с различной массой ядра (разное содержание нейтронов). В 1912 г. при разделении по массам в магнитном и электрическом полях Томсон нашел, что Ne состоит из двух изотопов: ^{20}Ne и ^{22}Ne. На сегодня известны около 300 стабильных и 1000 радиоактивных изотопов. Некоторые элементы являются изотопически чистыми (например, Co), а другие состоят из множества изотопических модификаций (например, Sn имеет 10 стабильных изотопов с массами от 112 до 124, а Xe — 23 изотопа, из них 9 стабильных) [2].

Изотопы давно используются в различных областях науки, в особенности, в атомной [3] и молекулярной [4] спектроскопии. Интересно отметить, что изотопический сдвиг колебательной полосы в кислороде (O – O) стал прямым признаком наличия нулевых колебаний [5]. Открытие нулевых колебаний потребовало ввода в квантовую механику полуцелого квантового числа. Как хорошо известно, энергия нулевых колебаний различна для основного и возбужденного электронных состояний и не может быть изменена никакими внешними воздействиями. Именно разное значение энергии нулевых колебаний у различных изотопов вызывает энергетический сдвиг уже чисто электронного перехода у молекул с различным изотопическим составом. Более того, учет электронно-колебательного взаимодействия (которое зависит от изотопического состава) приводит к дополнительной перенормировке электронных термов [5]. Одновременно с этим было замечено, что уже для описания изотопического сдвига чисто электронного перехода в молекулах (например, при замещении водорода дейтерием) гармонического приближения теории недостаточно [5, 4]. Отметим, что спектроскопия изотопов уже сняла много противоречий в ядерной физике [6].

Еще заметнее становятся изотопические эффекты при переходе к твердому телу. Ярким примером сказанного служит экспериментальный факт, когда при замене H на D изменение энергии электронного перехода в твердом теле (например, LiH) на два порядка больше, чем в атомарном водороде [7]. Первые экспериментальные исследования изотопических эффектов в твердом теле были проведены уже в 30-х годах XX в. В 1935 г. Убеллоде [8] обратил внимание на то, что замещение

В.Г. Плеханов. Институт вычислительной техники и информатики
10416 Таллинн, ул. Эрика 7а, Эстония
Тел. (10-372) 648-77-73
E-mail: vgplekhanov@hotmail.com

*Статья поступила 15 декабря 2002 г.,
после доработки 19 марта 2003 г.*

© В.Г. Плеханов 2003

одного изотопа другим в твердом теле ведет к изменению колебательных и вращательных частот молекул, но существенно не влияет на структуру межатомного потенциала. В указанных работах были исследованы, в основном, изотопические эффекты в структурных свойствах (см. также [9]).

Как уже было отмечено, большое количество стабильных и долгоживущих изотопов позволяет говорить о становлении спектроскопии твердого тела заданного и управляемого изотопического состава. Последнее дает возможность проводить такие исследования на кристаллах с различным изотопическим составом, которые ранее были просто недоступны из-за отсутствия объектов исследования. Хорошо отработанная современная технология сепарации изотопов (см., например, [10]) обеспечила получение высокочистых материалов практически со 100 %-ным однородным по различным изотопам составом. Кроме давно выращиваемых кристаллов LiH [11, 12], Cu_2O [13–15], ZnO [16, 17], CdS [18] с различным изотопическим составом в анионной и катионной подрешетках в последнее время выращены кристаллы алмаза [19, 20], германия [21, 22], кремния [23, 26], хлорида и бромида меди [24, 25], ZnSe, GaAs [27].

Кроме прикладных традиционных отметим новые задачи изотопической инженерии, будь то новые среды для записи информации или для волоконной оптики, легирование полупроводников путем нейтронной трансмутации, термосенсоров из ультрачистого материала, квантовые компьютеры и многие другие потенциальные задачи прикладного характера (см., например, [28–32]).

Начиная с классической теории изотопического дефекта Лифшица [33], интерес к динамике решетки с дефектом не ослабевает уже более пяти десятилетий (см., например, обзоры [34–40]). Такое пристальное внимание к задаче простейшего дефекта связано также с успешным приложением методов ее решения не только к смешанным кристаллам, но и неупорядоченным системам вообще [34, 36, 39]. Согласно определению в модели изотопического дефекта изменяется только масса при неизменной силовой постоянной [33, 34]. Численными методами Дин [35] и Белл [36] показали, что спектр неупорядоченной структуры имеет две характерные области: одна — непрерывная и связанная с протяженными состояниями, вторая — спайковая, обусловленная локализованными состояниями. Природа последних наиболее часто связывается с единичным центром, двойкой и т.д. с последующей кластеризацией дефектов (см. также [41–43]). С ростом концентрации изотопов, когда существенными становятся взаимодействия между дефектами, в пределе будет получен изотопически-смешанный кристалл. Такого рода смешанные системы должны были бы наиболее полно отвечать модели виртуального кристалла, поскольку изменения эффективного заряда, как и силовой постоянной в них, на первый взгляд не должно быть. Что же касается зависимости постоянной решетки изотопически-смешанных кристаллов от концентрации изотопов, то она, как правило [23, 44, 45], линейная (см., однако, [46]).

Таким образом, простейшие изотопически-смешанные кристаллы могли бы оказаться модельным мостом между физическими свойствами изолированной примеси (изотопический дефект) и свойствами аморфных [47] или полностью разупорядоченных материалов (см. также [39, 41]). А поскольку концентрация изотопов может изменяться в широких пределах ($0 < x < 100\,\%$), то можно надеяться, что получена редкая возможность экспериментально проследить за порогом протекания, отделяющим локальные состояния в фононном спектре от протяженных [48, 49]. Изотопическое замещение не только модифицирует динамику решетки, но и позволяет отделить эффекты, связанные с изотопическим разупорядочением кристаллической решетки, от ангармонических процессов. Такого сорта исследования дают возможность лучше понять механизмы фононного распада и их влияние на другие физические свойства кристаллов (фонон-фононное взаимодействие, электрон-фононное взаимодействие, постоянная решетки, теплопроводность и т.д.). Теперь становится ясно, что гармонического приближения недостаточно даже при низких температурах. Из-за наличия нулевых колебаний влияние ангармонизма не исчезает и при $T = 0$ К. Это влияние оказывается особенно большим в случае малых масс иона (атомов), когда нулевые колебания соответственно велики (например, алмаз, гидрид лития). В результате равновесные положения не совпадают с минимумом потенциальной энергии. Вопросу о роли ангармонизма в различных случаях и различных эффектах в твердом теле посвящены исчерпывающие обзоры [50, 51] и монографии [52, 53]. Уместно отметить здесь, что равновесный объем кристалла зависит от изотопического состава решетки именно через ангармонические эффекты, а также через нулевые колебания, энергия которых, как уже сказано, может быть немалой величиной и зависит только от массы ядра.

В настоящем обзоре обсуждаются эффекты, связанные с влиянием изотопического замещения на **упругие, тепловые и колебательные** свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов. Наиболее яркие изотопические эффекты наблюдаются в смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} и ${}^{12}C_x^{13}C_{1-x}$ в широком диапазоне концентраций. И это не удивительно, поскольку, во-первых, ионы H^- и Li^+ обладают максимально возможным соотношением масс изотопов. Во-вторых, следствием малости масс ионов являются сравнительно большие частоты колебаний (аналогично и в случае алмаза). Благодаря этому возможно наблюдение квантовых свойств во многих явлениях вплоть до комнатных температур, в отличие от других указанных в этом обзоре кристаллов. В-третьих, отклонение от чисто ионной связи в LiH (степень ионности составляет 0,8–1 [54]) приводит к значительному вкладу нецентральных и трехчастичных сил, которые проявляются в аномалиях упругих и других характеристик.

Краткий обзор экспериментальных и теоретических результатов по динамике решетки кристаллов LiH_xD_{1-x} в широком диапазоне концентраций выполнен в работе [55]. Из сравнения ионных радиусов $r_{Li^+} = 0{,}68$ Å и $r_{H^-} = 1{,}5$ Å и размеров постоянной решетки $a = 2{,}042$ Å видно, что в гидриде лития ионы лития и водорода существенно перекрываются. Более подробные сведения и физико-химические характеристики гидрида лития можно найти в работе [56], а алмаза — в [57]. Общность полученных результатов на кристаллах C, LiH, ZnO, ZnSe, CdS, CuCl, CuBr, Cu_2O, GaAs, Ge и Si с изотопическим замещением свидетельствует о появлении нового направления в динамике решетки. Поэтому представляется своевременным дать краткий обзор экспериментальных результатов по изотопическим эффектам в

динамике решетки. Последовательное сравнение их с существующими теоретическими моделями (см., например, [58]) может позволить не только выяснить степень согласия (или разногласия), но и дать новый толчок в развитии теоретических представлений, равно как и постановку новых экспериментов.

В заключение отметим, что этот обзор является логическим развитием недавно вышедших обзоров Жернова и Инюшкина [59], где, однако, рассмотрена, в основном, зависимость теплопроводности кристаллов от изотопического состава в кристаллах со слабым потенциалом рассеяния при изотопическом замещении. Последнее позволяет легко описывать наблюдаемые эффекты в рамках теории возмущений с гармоническим приближением. В предлагаемом обзоре рассмотрено влияние изотопического эффекта на упругие, тепловые и колебательные свойства различных кристаллов, в том числе и с сильным потенциалом рассеяния фононов при изотопическом замещении, для описания которого, как показано, гармонического приближения недостаточно.

2. Упругие свойства

2.1. Теоретические основы

Скорость v упругой волны в кристаллическом веществе зависит от его плотности ρ и адиабатической упругой постоянной C_{ij}. Скорость распространения трех мод можно получить, решив уравнение Кристоффеля

$$\left|\Gamma_{ik} - \delta_{ik}\rho v^2\right| = 0\,, \tag{1}$$

где

$$\Gamma_{ik} = C_{ijkl}\, n_j n_l\,, \tag{2}$$

n_j — направляющие косинусы в направлении распространения (см., например, [60]). Как известно [61], вещества с кубической симметрией имеют три независимых упругих постоянных, и для любого из направлений $\langle 100\rangle$ решения (1) записываются в виде

$$v_1 = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{1/2}, \tag{3}$$

$$v_2 = v_3 = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}, \tag{4}$$

где v_1 — скорость продольной волны, а v_2 — скорость поперечной волны. В направлении $\langle 100\rangle$ из (2) получаем

$$v_4 = \left[\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44}\right]^{1/2} \rho^{-1/2}, \tag{5}$$

$$v_5 = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}, \tag{6}$$

$$v_6 = \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{\rho}\right)^{1/2}. \tag{7}$$

В последних выражениях v_4 — скорость продольной волны, v_5 — скорость поперечной волны с движением частиц в направлении $\langle 001\rangle$ и v_6 — скорость поперечной волны с движением частиц в направлении $\langle 110\rangle$.

Выбирая подходящую ориентацию кристалла с подходящим набором измеренных скоростей звука и используя уравнения (3)–(7), можно рассчитать упругие постоянные C_{11}, C_{12} и C_{44}. Для большинства направлений в кристалле решения уравнения (1) не дают простого соотношения между упругими постоянными и соответствующими скоростями. Однако, как показано в работе [62], можно определить упругие постоянные из измеренных значений скорости ультразвука, распространяющегося в подходящем направлении, методом, использующим теорию возмущений. Авторы работы [63] применили этот метод для оценки упругих постоянных кристалла TlCl, где невозможно было получить плоскости $\langle 100\rangle$ и $\langle 110\rangle$ с достаточной аккуратностью для использования уравнений (3)–(7). Впоследствии этим методом были определены упругие постоянные LiH и его изотопического аналога LiD [64].

Другой метод определения упругих постоянных в твердом теле — это метод рассеяния света Мандельштама–Бриллюэна. В литературе он уже неоднократно описан (см., например, [65–67]). Здесь же разумно напомнить, что для материалов с кубической структурой закон сохранения квазиимпульса фононов в случае рассеяния Мандельштама–Бриллюэна имеет вид

$$\mathbf{q} = \pm(\mathbf{k}_\mathrm{i} - \mathbf{k}_\mathrm{s}), \quad |\mathbf{q}| = \pm 2|\mathbf{k}_\mathrm{i}| \sin\frac{\theta}{2}\,, \tag{8}$$

где $\mathbf{q}$, $\mathbf{k}_\mathrm{i}$ и $\mathbf{k}_\mathrm{s}$ — волновые векторы фонона, падающего и рассеянного света соответственно, θ — угол между $\mathbf{k}_\mathrm{i}$ и $\mathbf{k}_\mathrm{s}$. Заметим, что $\mathbf{k}_{\mathrm{i,s}}$ и θ определяются внутри материала, и поэтому эффекты, связанные с преломляющими поверхностями кристалла, здесь не учтены.

В изотропной среде скорость v упругой волны выводится из частотного сдвига $\delta\nu$ линии рассеяния Мандельштама–Бриллюэна с использованием следующего соотношения:

$$\frac{\delta\nu}{\nu_0} = 2n\,\frac{v}{c}\sin\frac{\theta}{2}\,, \tag{9}$$

где c — скорость света, n — показатель преломления для частоты излучения ν_0, θ — угол рассеяния внутри кристалла, $\delta\nu$ — частотный сдвиг линии рассеяния (подробнее см. [66]).

2.2. Экспериментальные результаты

2.2.1. Кристаллы LiH. Величины C_{11} и C_{44} при низкой температуре получены в работе [64] путем измерения скоростей продольной и поперечной волн, распространяющихся в направлении $\langle 100\rangle$. Авторы измеряли время пролета звука и, применяя уравнения (3) и (4) совместно с величинами длины образца и его плотности, с учетом термического расширения находили C_{ik}. При комнатной температуре согласно [68, 69] плотности LiH и LiD равны соответственно 783 и 891 кг м$^{-3}$. Учитывая неточности, получаемые при измерении длины образца, времени пролета и плотности, указанные авторы дают для C_{12} значение абсолютной погрешности $\sim 5\,\%$, тогда как погрешность в определении C_{11} и C_{44} значительно ниже (см. подробнее [70]).

При комнатной температуре упругие постоянные кристаллов ^{7}LiH и ^{7}LiD были измерены в работах [68, 71], а для кристаллов LiH — в [69]. Значения упругих постоянных, полученные разными авторами для кристаллов гидрида и дейтерида лития, приведены в табл. 1. Видно, что результаты для ^{7}LiH находятся в хорошем согласии. Нужно отметить большое расхождение в значениях величины C_{12}, причины которого не совсем ясны. Результаты табл. 1 показывают большое различие

Таблица 1. Величины упругих постоянных ^{7}LiH (C^1_{ij}) и ^{7}LiD (C^2_{ij}) (все в ГН м$^{-2}$)

C^1_{11}	C^1_{12}	C^1_{44}	δC_{theor}	δC_{exper}	B^1_s, 10^{-11} дин с$^{-1}$ м$^{-2}$	C^2_{11}	C^2_{12}	C^2_{44}	B^2_s, 10^{-11} дин с$^{-1}$ м$^{-2}$	Литература
65,31 ± 0,2	14,85 ± 0,3	45 ± 1,1				66,26 ± 2	14,63 ± 0,3	45,53 ± 1,8		[71]
67,1 ± 0,3	14,9 ± 0,3	46,0 ± 0,2			32,0	67,8 ± 0,2	14,2 ± 0,2	47,8 ± 0,2	31,7	[68]
67,2 ± 1,3	14,93 ± 2,3	46,37 ± 1,6			32,4				33,5	[69]
67,1 ± 0,7	17,5 ± 3,5	46,0 ± 0,5								[90]
67,49 ± 0,33	14,74 ± 0,74	46,2 ± 0,23	1,8	2,2 – 3,4	34,2 (10 K)				35,6 (10 K)	[64]

в значении упругих постоянных C_{11} и C_{44} для LiH и LiD. Хорошо известно [72], что для кристаллов с центром инверсии в модели центральных сил должно выполняться правило Коши, т.е. $C_{11} = C_{44}$. При микроскопическом описании динамики решетки правило Коши следует из сферического распределения зарядов ионов. Этому правилу подчиняются довольно-таки многие ионные кристаллы. Наибольшее отклонение от правила Коши наблюдается для LiF, где $C_{11}/C_{44} = 1{,}53$, а эффективный заряд Сцигетти $e^*_S = 0{,}8$ (см., например, [55]). Как видно из табл. 1, это соотношение для LiH (LiD) превосходит 3. Это означает, что нецентральные силы играют важную роль (см. также [73]). Сущность изотопического эффекта проявляется в том, что значения C_{11} и C_{44} для LiD больше по сравнению с LiH, хотя для значения C_{12} характерно обратное соотношение. Попутно следует отметить, что согласно прямым расчетам упругих постоянных в LiH [69] значение величины C_{44} строго зависит от учета взаимодействия между ближайшими соседями в следующей координационной сфере.

В низкотемпературном пределе температура Дебая (табл. 2) определяется из соотношения, учитывающего скорости продольных и поперечных звуковых волн (см., например [70])

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B}\left(\frac{9N}{2V}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{1}{v_t^3}\right)^{-1/3}. \qquad (10)$$

Анализ значений θ, полученных из экспериментов по измерению упругих постоянных и калориметрических измерений, показывает неплохое согласие [55] (см. раздел 3). Следует заметить, что при изотопическом замещении в LiH (замена D на H) C_{ik} возрастают на 3 %, а в алмазе на 0,5 % [79]. Такие изменения δC_{ik} дают не только ультразвуковые измерения, но и данные по рассеянию света Мандельштама – Бриллюэна.

2.2.2. Кристаллы алмаза. Многие свойства алмаза уникальны: малая масса атомов, самые большие упругие постоянные, самая большая скорость звука и, конечно, высокая температура Дебая, свидетельствующая о квантовых свойствах, как и в LiH [55], при комнатной температуре (см. также [57]). Зависимость упругих постоянных алмаза от изотопического состава была исследована в целом ряде работ [79 – 82]. Метод рассеяния света Мандельштама – Бриллюэна использовался в работах [79, 81, 82] (рис. 1), тогда как в работе [80] измерение упругих постоянных осуществлено с использованием метода ультразвука. Эксперименты по рассеянию света Мандельштама – Бриллюэна были выполнены в геометрии рассеяния назад для вектора **q** фононов, распространяющихся вдоль ⟨001⟩, ⟨111⟩ и ⟨110⟩ направлений. Лазерный пучок света падал нормально к поверхности изучаемых образцов (см. рис. 3). В работе [81] была дана теория для определения изотопической зависимо-

Таблица 2. Тепловые и диэлектрические характеристики гидрида и дейтерида лития, а также алмаза

Вещество	θ, K	ε_0	ε_∞	$\alpha_T \times 10^6$, K^{-1}	e^*_S/e	ω_{TO}, см$^{-1}$	ω_{LO}, см$^{-1}$
LiH	860 [74] 1190 ± 80 (T = 0 K) [75] 1080 (T = 300 K) [75] 1083 (T = 300 K) [68] 1135 [69]	12,9 ± 0,5 [55]	3,61 [55]	36,5 (T = 300 K) [55]	0,53 ± 0,02 [55]	592 [55]	1120 ± 10 1109 (Li^7H) [55] 1129 (Li^6H) [55]
LiD	1030 ± 50 (T = 0 K) [75] 905 (T = 300 K) [68] 1032 (T = 300 K) [68]	14,0 ± 0,5 [64]	3,63 [55]	41,4 (T = 300 K) [55]	0,56 ± 0,02 [55]	444 [66]	880 ± 9 [55] 837 [76]
^{12}C	1860 (T = 300 K) [77, 78] 2200 (T = 300 K) [79]						1280 [77]
^{13}C	2114 (T = 300 K) [78]						1332 [79]

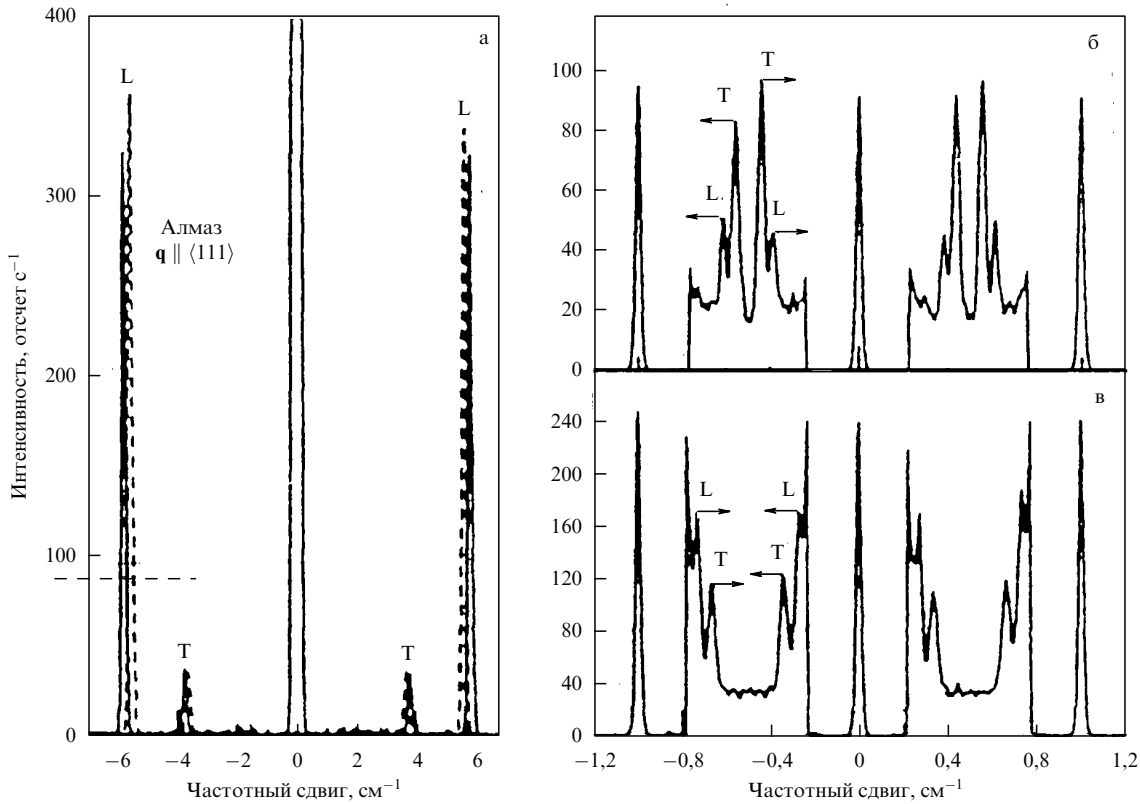

Рис. 1. Спектры рассеяния света Мандельштама – Бриллюэна натурального (—) и изотопически-обогащенного ^{13}C (- - -) алмаза: (а) спектры измерены в геометрии назад для $\lambda_L = 5145$ Å при возбуждении лучом лазера вдоль направления ⟨111⟩. Рассеянный свет анализировался тандемом (5+4) интерферометра Фабри – Перо. Здесь L и T обозначают продольные и поперечные волны соответственно; (б) спектр Мандельштама – Бриллюэна для ^{13}C в той же геометрии, что и на рис. а, но спектр анализировался пятипроходным интерферометром Фабри – Перо. Интенсивность пиков продольных L и поперечных T волн примерно на 8,4 и 5,4 порядков меньше интенсивности возбуждающей лазерной линии; (в) то же, что и на рис. б, но для ^{12}C. Интенсивность L- и T-пиков теперь примерно на 8,7 и 5,7 порядков меньше интенсивности возбуждающей лазерной линии [76].

сти частоты предельного оптического фонона $\hbar\omega_0$, постоянной решетки a и упругих постоянных C_{ik}. Разработанная ранее теория динамики решетки для кристаллов со структурой алмаза [83 – 85] основана на модели, учитывающей изменение длины и угла связи. Модель ангармонизма, использованная в работе [84], включала две гармонические и три ангармонические силовые постоянные. Авторы [81] рассмотрели простую модель, учитывающую четыре параметра: два гармонических и два ангармонических. Гармоническая часть аналогична тому, что уже использовалось в работе [60]. Итак, следуя авторам работы [81], обозначим $\Delta r_{i\mathbf{n}}$ изменение расстояния между центральным ионом и его тетраэдрическим окружением, а $\Delta\theta_{ij\mathbf{n}}$ — изменение угла связи между двумя смежными тетраэдрическими ионами. Энергия, необходимая для удлинения связи на Δr_i, равна

$$\frac{1}{2}\,k_1(\Delta r_i)^2 - \frac{1}{6}\,g_1(\Delta r_i)^3 + \ldots \qquad (11)$$

Для изменения названного угла на величину $\Delta\theta_{ij\mathbf{n}}$ требуется энергия

$$\frac{1}{2}\,k_2(R\Delta\theta_{ij})^2 - \frac{1}{6}\,g_2(R\Delta\theta_{ij})^3 + \ldots \qquad (12)$$

Здесь k_1 и k_2 — силовые постоянные гармонической части потенциала, тогда как g_1 и g_2 определяют в самом низком порядке теории возмущений ангармонические вклады. Учитывая только взаимодействие между ближайшими соседями, для энергии деформации имеем

$$\Delta U = \sum_{\mathbf{n}} \Delta U_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{n}} \left[\frac{1}{2}\,k_1 \sum_i (\Delta r_{i\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2}\,k_2 \sum_{i<j} (R\Delta\theta_{ij\mathbf{n}})^2 - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{6}\,g_1 \sum_i (\Delta r_{i\mathbf{n}})^3 - \frac{1}{6}\,g_2 \sum_{i<j} (R\Delta\theta_{ij\mathbf{n}})^3 + \ldots \right]. \qquad (13)$$

Модуль упругости. Энергия, необходимая для деформации, при которой не меняется симметрия и изменяется расстояние от R до $R+u$ ($u \ll R$), т.е. $\Delta r_{i\mathbf{n}} = u$ и $\Delta\theta_{ij\mathbf{n}} = 0$,

$$\Delta U = N\left(2k_1u^2 - \frac{2}{3}\,g_1u^3 + \ldots\right), \qquad (14)$$

где N — число примитивных ячеек в кристалле.

Изменение объема равно $\Delta V = 3Vu/R$, так что

$$\Delta U = \frac{k_1(\Delta V)^2}{6aV} - \frac{g_1(\Delta V)^3}{72\sqrt{3}\,V^2} + \ldots \qquad (15)$$

Зависимость свободной энергии от объема выражается следующим уравнением:

$$\Delta F = \frac{1}{2}\,(\Delta V)^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0 + \ldots \approx \frac{(\Delta V)^2 B}{2V}\,, \qquad (16)$$

где B — модуль упругости. Сравнение (15) и (16) при $T = 0$ К дает

$$B = \frac{k_1}{3a}\,. \qquad (17)$$

Энергия предельного оптического фонона $\hbar\omega_0$. При движении двух поверхностно-центрированных подрешеток навстречу друг другу вдоль направления $\langle 111\rangle$ член g_2 точно сокращается, тогда энергия деформации для этого относительного смещения $u \| \langle 110\rangle$

$$\Delta U = N\left[\frac{2}{3}(k_1+4k_2)\,u^2 - \frac{4g_1u^2}{27} + \ldots\right]. \tag{18}$$

Кинетическая энергия, приходящаяся на примитивную ячейку в этом относительном движении подрешеток, равна P^2/M, где P — момент, канонически сопряженный u, и M — масса атома ($M/2$ — приведенная масса в случае алмаза). Тогда гамильтониан на примитивную ячейку, связанный с этим движением,

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{2}{3}\,(k_1+4k_2)\,u^2 - \frac{4g_1u^3}{27} + \ldots \tag{19}$$

В гармоническом приближении угловая частота оптического фонона F_{2g} в центре зоны Бриллюэна ($\Omega_0 = \hbar\omega_0$) составляет

$$\Omega_0 = -\left[\frac{8(k_1+4k_2)}{3M}\right]^{1/2}. \tag{20}$$

Для оценки эффекта нулевых колебаний в цитированной работе [81] гамильтониан (19) был проквантован. Выбирая вслед за [81] нормализованную волновую функцию в виде

$$\Psi(u) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\alpha^2}{2}\,(u-\delta)^2\right], \tag{21}$$

где α и δ — вариационные параметры, можно получить среднее значение гамильтониана H в состоянии $\Psi(u)$:

$$E(\alpha,\delta) = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2M} + \frac{2}{3}\,(k_1+4k_2)\left(\delta^2+\frac{1}{2\alpha^2}\right) - \frac{4g_1}{27}\left(\delta^3+\frac{3\delta}{2\alpha^2}\right) + \ldots \tag{22}$$

Для заданного δ минимум $E(\alpha,\delta)$ будет при следующем значении α:

$$\alpha = \left(\frac{M\Omega_0}{2\hbar}\right)^{1/2}\left(1-\frac{16g_1\delta}{9M\Omega_0^2}\right)^{1/4}. \tag{23}$$

Тогда

$$E(\delta) = \frac{\hbar\Omega_0}{2} + \frac{1}{4}\,M\omega_0^2\left(\delta - \frac{8\hbar g_1}{9M^2\Omega_0^3}\right)^2 - \frac{16\hbar^2 g_1^2}{81M^3\Omega_0^4} + \ldots \tag{24}$$

с

$$\omega_0 = \Omega_0\left(1-\frac{32\hbar g_1^2}{81M^3\Omega_0^5}\right). \tag{25}$$

Видно, что минимум полной энергии соответствует величине смещения $\delta = 8\hbar g_1/9M^2\Omega_0^3$ относительно классической величины, получаемой в пренебрежении кинетической энергией, возникающей от нулевых колебаний атомов. Результатом последнего эффекта является перенормировка частоты оптического фонона согласно формуле (25).

Далее кратко обсудим влияние нулевых колебаний на величину объемного модуля B. Для этого рассмотрим однородное расширение кристалла без изменения его симметрии, но с учетом эффекта нулевых колебаний. Используем процедуру, аналогичную рассмотренной выше, для перенормировки ω_0. Для однородного изменения объема гамильтониан примитивной ячейки имеет вид

$$H = \frac{P^2}{M} + 2k_1u^2 - \frac{2}{3}\,g_1u^3 + \ldots \tag{26}$$

Учитывая вариационную волновую функцию в виде (21) и минимизируя среднее значение гамильтониана (26) относительно α, получаем

$$E(\delta) = \hbar\left(\frac{2k_1}{M}\right)^{1/2} + 2K_1(\delta-\delta_0) + \ldots, \tag{27}$$

где K_1 определяет перенормированную константу жесткости:

$$K_1 = k_1\left[1-\frac{\hbar g_1^2}{8\sqrt{2}\,k_1^{5/2}M^{1/2}}\right], \tag{28}$$

$$\delta_0 = \frac{\hbar g_1\sqrt{2}}{8k_1^{3/2}M^{1/2}}. \tag{29}$$

В результате перенормированный объемный модуль T описывается следующим соотношением:

$$T = \frac{K_1}{3a}. \tag{30}$$

С учетом влияния нулевых колебаний на постоянную решетки, имеем

$$a_0 = a_\infty + \frac{\hbar g_1}{\sqrt{6}\,k_1^{3/2}M^{1/2}}, \tag{31}$$

где a_∞ — расстояние между ближайшими соседями, если масса атомов бесконечна и влиянием нулевых колебаний можно пренебречь. С одновременным учетом зависимости постоянной решетки $a(x)$ и частоты предельного оптического фонона $\omega_0(x)$ от энергии нулевых колебаний и ангармонизма имеем

$$a(x) = a(0) - \frac{\hbar g_1}{(6k_1^3M_0)^{1/2}}\left[1-\left(\frac{M_0}{M_x}\right)^{1/2}\right],$$

$$\omega(x) = \omega(0)\left(\frac{M_0}{M_x}\right)^{1/2}\left\{1+\frac{32\hbar g_1^2}{81M_0^3\omega(0)^5}\left[1-\left(\frac{M_0}{M_x}\right)^{1/2}\right]\right\}.$$

Из экспериментальных результатов [81] были определены упругие постоянные (табл. 3). Упругие постоянные X рассчитывались по формуле

$$X(x) = \frac{C^2\rho(x)}{4\omega_L^2 n^2(x)}\,\Delta\omega^2(x), \tag{32}$$

Таблица 3. Упругие постоянные C_{ij} и объемный модуль алмаза T в единицах 10^{12} дин см$^{-2}$ [81]

x	Образец	C_{11}	C_{12}	C_{44}	T
0,0	D29	10,799(5)	1,248(10)	5,783(5)	4,432(8)
0,01105	D1, D2, D17	10,804(5)	1,270(10)	5,766(5)	4,448(8)
0,992	D30	10,792(7)	1,248(14)	5,776(7)	4,429(12)

где плотность ^{13}C зависит от концентрации изотопов x следующим образом:

$$\rho(x) = \frac{8M_x}{a^3(x)}\,, \quad \Delta\omega = \pm 2\omega_{\rm L}\, n\, \frac{V_{\rm s}}{c} \sin\frac{\theta}{2}\,,$$

а $a(x)$ определялась согласно [86] по формуле

$$a(x) = 3{,}56715 - 0{,}00053x\,. \tag{33}$$

Найденная величина $\rho(x) = 3{,}5152$ г см$^{-3}$ с учетом (33) сравнима со значением плотности 3,5153 г см$^{-3}$, упоминаемом в работе [87]. В работе [81] были найдены также величины C_{11}, C_{12} и C_{44} для трех концентраций x: 0,0; 0,01105; 0,992 (см. табл. 3). В последних формулах $\omega_{\rm L}$ — это частота лазерного излучения, n — показатель преломления рассеивающей среды (алмаза в нашем случае), $V_{\rm s}$ — скорость звука и c — скорость света в вакууме.

Теоретическая оценка для $T(x)$ определялась следующим выражением:

$$\frac{T(x)}{T(0)} = \frac{a(0)}{a(x)}\left\{1 + \frac{\hbar g_1^2}{8(2k_1^5 M_0)^{1/2}}\left[1 - \left(\frac{M_0}{M_x}\right)^{1/2}\right]\right\} = 1 + 0{,}0012x\,, \tag{34}$$

где для алмаза $k_1 = 4{,}76 \times 10^5$ дин см$^{-1}$ и $g_1 = (4{,}5 \pm 0{,}4) \times 10^{14}$ эрг см$^{-3}$.

Модуль упругости третьего порядка T' можно выразить через параметр ангармонизма g_1:

$$T' = \frac{{\rm d}T}{{\rm d}P} = \frac{V}{T}\,\frac{\partial T}{\partial g_1}\,\frac{\partial V}{\partial g_1} = \frac{g_1}{12\sqrt{3}\,T} = \frac{g_1 a}{4\sqrt{3}\,k_1} = 4{,}9\,. \tag{35}$$

Далее, предполагая, что объемный модуль линейно зависит от давления, можно получить уравнение состояния Мунгама

$$\frac{V_0}{V} = \left(1 + p\,\frac{T_0'}{T_0}\right)^{1/T_0'}\,, \tag{36}$$

где T_0' — производная объемного модуля по давлению, оцененная при $P = 0$. Найденная из эксперимента [82] величина T_0' составляет 4,03, и можно сделать вывод, что молярный объем ^{12}C равен таковому для ^{13}C, находящемуся под давлением $P = 0{,}2$ ГПа. Отсюда следует, что

$$\frac{T(^{13}{\rm C}) - T(^{12}{\rm C})}{T(^{12}{\rm C})} = 1{,}8 \times 10^{-3}\,. \tag{37}$$

Эта оценка находится в разумном согласии с предыдущим значением, полученным на основании формулы (34). Анализ противоречивых результатов по ультразвуковому определению упругих постоянных в алмазе [80] можно найти в работе [70]. Основываясь на результатах эксперимента для LiH и LiD в работе [88], было получено значение $g_1 = 3{,}5 \times 10^{15}$ эрг см$^{-3}$. Легко видеть, что, подставляя уравнение (28) в выражение (32), можно найти соотношение, описывающее перенормировку упругих постоянных за счет изотопического эффекта (см. также [70]),

$$\Delta C_{44} = \frac{k_1}{8a}\left[1 - \left(\frac{\hbar g_1}{8K^2}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{K\mu}}\right], \tag{38}$$

где μ — приведенная масса примитивной ячейки. Согласно экспериментальным данным [69] относитель-

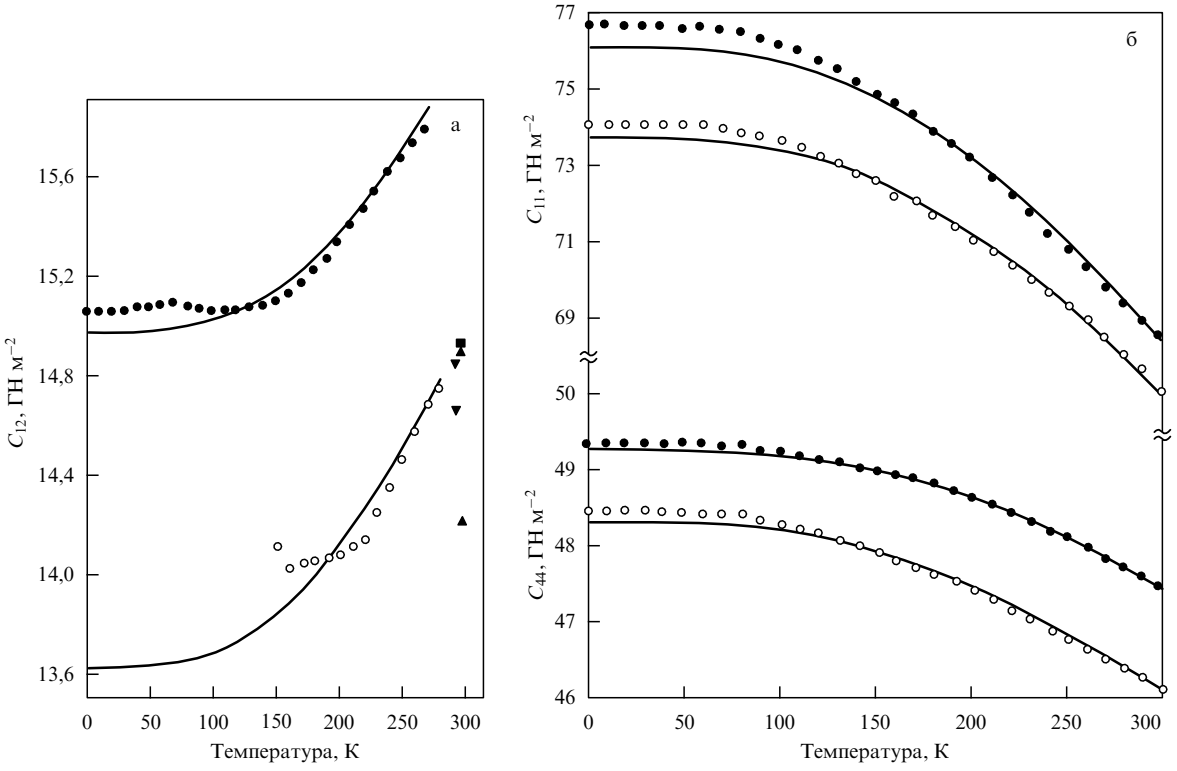

Рис. 2. (а) Температурная зависимость упругой постоянной C_{12} кристаллов ^{7}LiH (○) и ^{7}LiD (●) [64]; (б) температурная зависимость упругих постоянных C_{11} и C_{14} кристаллов ^{7}LiH (○) и ^{7}LiD (●). Сплошная линия — расчет по формуле (39) [64].

ное изменение δC_{44} при изотопическом замещении в гидриде лития равно 2,2 – 3,4 % (см. табл. 1), тогда как оценка по (37) дает величину, равную 1,8 % [88]. В последней работе отмечалось, что это расхождение теории и эксперимента может быть обусловлено учетом только ангармонизма низшего порядка, использованного в этой работе (см. также [89]).

2.3. Температурная зависимость упругих постоянных

Температурная зависимость упругих постоянных кристаллов LiH и LiD была изучена как методом ультразвука [64, 68, 69] (рис. 2), так и методом рассеяния света Мандельштама – Бриллюэна [74, 90] в интервале температур 4,2 – 300 К. Было показано, что постоянные C_{11} и C_{44} возрастают с понижением температуры, тогда как C_{12} уменьшается. Слабая зависимость от температуры объемного модуля объясняется частичной компенсацией вкладов C_{11} и C_{12} (см. также [91 – 96]).

Авторы работы [52] показали, что температурную зависимость упругих постоянных можно описать следующим образом:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}(0)\,(1 - D\bar{\varepsilon})\,, \tag{39}$$

где D — параметр, зависящий от типа кристалла либо от используемой модели, $\bar{\varepsilon}$ — энергия одного осциллятора. С использованием модели Дебая и Эйнштейна приведенное выражение довольно хорошо описывает температурную зависимость упругих постоянных. Именно в рамках этого метода в работе [64] было получено достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом для кристаллов гидрида лития и его изотопического аналога [97 – 101].

Температурную зависимость упругих постоянных алмаза (рис. 3) исследовали методом рассеяния света Мандельштама – Бриллюэна [82]. Для теоретического описания температурной зависимости упругих постоянных в алмазе эти авторы использовали полином следующего вида:

$$C_{ij}(T) = C_0 + C_1(T - 300) + C_2(T^2 + 300^2)\,. \tag{40}$$

Для описания всех упругих постоянных алмаза потребовалось девять подгоночных параметров C_0, C_1 и C_2. При этом были получены значения упругих постоянных при комнатной температуре: $C_{11} = 1080{,}4$ ГПа, $C_{12} = 127{,}0$ ГПа и $C_{44} = 576{,}6$ ГПа. Температурную зависимость объемного модуля авторы работы [82] описали следующим выражением:

$$B(T) = 444{,}8 - 0{,}000012(T^2 - 300^2)\,. \tag{41}$$

Авторы процитированных работ показали, что жесткость алмаза уменьшается на 7 – 9 % при нагреве от комнатной температуры до $T = 1600$ К.

Исследование температурной зависимости упругих постоянных [82, 90] позволило оценить температурные изменения силовых постоянных на атомном уровне. Расчеты силовых констант осуществляются либо по модели [84], либо по модели [83]. Хотя предположения в этих моделях одинаковые, однако выражения, описывающие различные физические свойства, все-таки разнятся. Если первая модель [84] имеет два параметра α и β, связанные с зонами растягивающих и изгибных колебаний, то вторая [83] имеет четыре силовых постоянных. Авторы работы [82] использовали две постоянные,

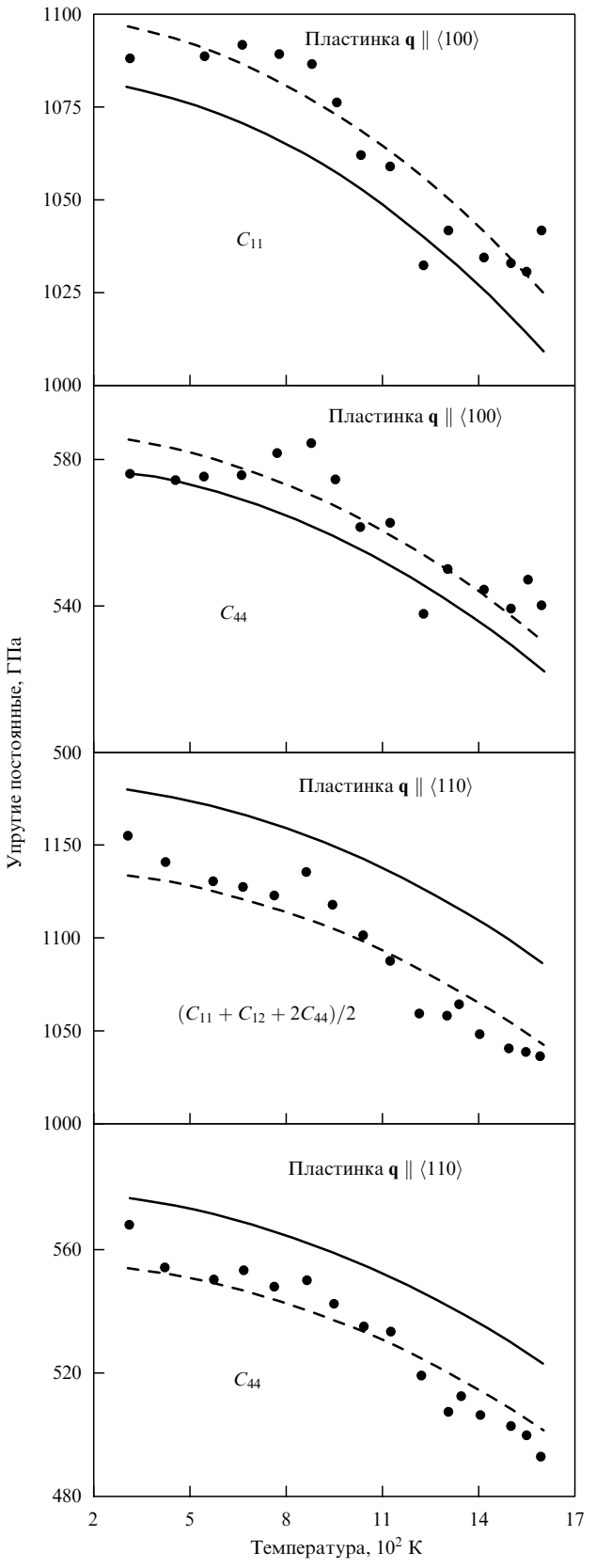

Рис. 3. Температурные зависимости упругих постоянных алмаза, полученные в различных кристаллографических направлениях и в 90°-ной геометрии рассеяния: —— — расчет по формуле (40), – – – — расчет по улучшенной модели [82], точки — результаты эксперимента.

которые описывали растягивающее и изгибное колебания, k_1 и k_2 соответственно (подробнее см. [70]).

3. Тепловые свойства

3.1. Зависимость теплопроводности алмаза, германия и кремния от изотопического состава

Теплопроводность кристаллов является предметом многих экспериментальных и теоретических исследований (см., например, обзоры и монографии [102–105]). Уже первые экспериментальные результаты (см., например, [106]) указывали на существование максимума коэффициента теплопроводности $k_{\rm m}$ в области $T \approx 0{,}05\theta_{\rm D}$, где $\theta_{\rm D}$ — температура Дебая (рис. 4). Рост k в области низких температур связывался с фононным рассеянием, обусловленным процессами типа Umklapp-процессов типа переброса (см. также [107]). Вблизи значения $k_{\rm m}$ теплопроводность весьма чувствительна к примесям и дефектам образцов. В обычной модели теплопроводность изоляторов, в которых носители исключительно рассеиваются фононами, описывается уравнением теплопроводности в приближении времени релаксации (см. [53, 102]).

3.1.1. Теоретические модели. В этом разделе мы кратко остановимся на главных теоретических моделях, используемых при анализе экспериментальных данных по теплопроводности [102, 106, 108]. Клеменс [102] получил скорость рассеяния фононов, равную (аналог рэлеевского рассеяния фотонов)

$$\tau^{-1} = A\omega^4 , \tag{42}$$

$$A = \frac{gV}{4\pi v_{\rm B}^3} . \tag{43}$$

Здесь константа A описывает изменение массы,

$$g = \frac{\sum c_i M_i^2 - \left(\sum c_i M_i\right)^2}{\left(\sum c_i M_i\right)^2} , \tag{44}$$

где c_i и M_i — концентрация и масса изотопов соответственно. Длина свободного пробега, полученная Клеменсом [102], определяется как $L_i \sim gT^4$, где g — величина, описывающая изотопическое изменение массы. В формулах (42), (43) V обозначает объем атома и $v_{\rm B}$ — среднюю скорость звука. Уравнение (42) соответствует дебай-подобной плотности состояний $D(\omega) \sim \omega^2$, которая, как будет видно ниже, учитывается при описании экспериментальных результатов.

При низких температурах и рассеянии фононов границами кристалла теплопроводность ведет себя как $k \sim T^3$ и префактор определяется геометрией образца, равно как и деталями поверхности. Скорость рассеяния может быть представлена следующим образом:

$$\tau^{-1} = \frac{v_{\rm B}}{L_{\rm E}} , \tag{45}$$

где $L_{\rm E}$ — эффективная длина свободного пробега фононов, которая зависит от многих факторов (геометрии образца, фокусировки фононов, зеркального (диффузного) отражения от поверхности и т.д.).

Ниже дано краткое описание широко используемой теории рассеяния $k(T)$, сформулированной в работе Каллуэя [109], и ее модификаций, введенных Холландом [103].

Модель Каллуэя. Согласно этой модели:

1) предполагается дебай-подобный фононный спектр без учета какой-либо анизотропии или его структуры, а также поляризации фононов (неразличимость продольных и поперечных фононов);

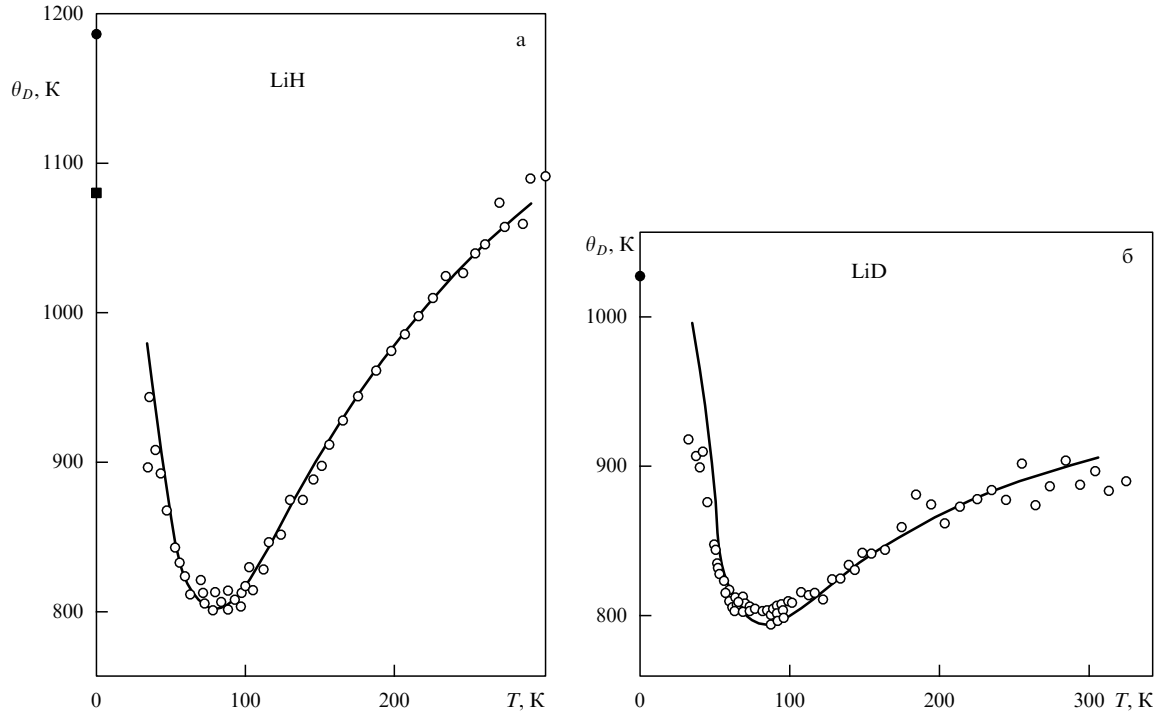

Рис. 4. Температурная зависимость дебаевской температуры кристаллов LiH (а) и LiD (б) [98].

2) учитывается только средняя скорость звука v_B;

3) рассеяние поверхностью полагается только диффузным (см. уравнение (45));

4) нормальные трехфононные процессы, имеющие время релаксации $\tau_N^{-1} = B_2\omega^2T^3$, действительны только для низкочастотных продольных фононов;

5) время релаксации Umklapp-процессов описывается аналогично нормальным процессам $\tau_U^{-1} = B_1\omega^2T^3$ (см. также [102]);

6) все процессы рассеяния описываются раздельными временами релаксации;

7) времена релаксации различных процессов рассеяния фононов считаются аддитивными.

При сделанных предположениях полная теплопроводность k имеет вид (см. также [110])

$$k = k_1 + k_2\,, \tag{46}$$

где k_1 и k_2 определяются следующим образом:

$$k_1 = cT^3\int_0^{\theta/T}\tau_C(x)\,J(x)\,\mathrm{d}x\,, \tag{47}$$

$$k_2 = cT^3\,\frac{\left\{\int_0^{\theta/T}\left[\tau_C(x)/\tau_N(x)\right]J(x)\,\mathrm{d}x\right\}^2}{\int_0^{\theta/T}\left[\tau_C(x)/\tau_N(x)\,\tau_R(x)\right]J(x)\,\mathrm{d}x} = cT^3(\beta I)\,, \tag{48}$$

при этом

$$\beta = \frac{\int_0^{\theta/T}\left[\tau_C(x)/\tau_N(x)\right]J(x)\,\mathrm{d}x}{\int_0^{\theta/T}\left[\tau_C(x)/\tau_N(x)\,\tau_R(x)\right]J(x)\,\mathrm{d}x}\,,$$

$$I = \int_0^{\theta/T}\frac{\tau_C(x)}{\tau_N(x)}\,J(x)\,\mathrm{d}x \tag{49}$$

и

$$J(x) = \frac{x^4\exp x}{(\exp x - 1)^2}\,,\quad \frac{1}{\tau_C(x)} = \frac{1}{\tau_N(x)} + \frac{1}{\tau_R(x)}\,,$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_BT}\,,\quad m = \frac{k_B}{\hbar}\,,\quad c = \frac{k_Bm^3}{2\pi^2v_B}\,. \tag{50}$$

В формуле (50) k_B — постоянная Больцмана, $\hbar$ — постоянная Планка и $\tau_N(\tau_R)$ — время релаксации N-процессов (резистивных процессов). Как видно из уравнения (50), скорость релаксации τ_C^{-1} является суммой скоростей нормальных, нерезистивных (N) и резистивных (R) процессов. В формулировке Каллуэя, в противоположность ранним моделям Клеменса [102] и Займана [108], вероятность всех резистивных процессов аддитивна, т.е. $1/\tau_R = \sum_i(1/\tau_i)$ (где τ_i, τ_B и τ_U — времена рассеяния соответственно изотопами, границей кристалла и Umklapp-процессами). Отсюда следует, что все соответствующие механизмы рассеяния фононов предполагаются независимыми.

Член с k_2 не поправка к k_1 (как это иногда предполагается в литературе (см., например, [109]), а обычное противодействие эффекту N-процессов в τ_C, если все они целиком резистивные. Следовательно, k_2 является неотъемлемой частью теории Каллуэя. Обычно величина k_2 определяется концентрацией точечных дефектов. В главных случаях, представляющих физический интерес, доминирует резистивное рассеяние $\tau_N \gg \tau_R \Rightarrow \tau_C \approx \tau_R \Rightarrow k_2 \ll k_1$ и важным остается учет k_1. Именно по этой причине в литературе часто учитывается только слагаемое k_1. Однако, когда N-процессы становятся сравнимы с резистивными процессами ($\tau_N \approx \tau_R$), например в очень чистом, моноизотопном образце, интегралы, определяющие k_2 (48), дают заметный вклад в теплопроводность [110]. Таким образом, в моноизотопных образцах нормальные трехфононные процессы в большей степени, чем U-процессы, определяют длину свободного пробега фонона.

Модель Холланда. Теория Холланда является следующим шагом по сравнению с теорией Каллуэя, так как в ней в механизм теплопроводности явно включены оба вида фононов: поперечные и продольные, при этом предполагается, что $k_2 = 0$. Поскольку изменение времен релаксации с изменением частоты и температуры строго зависит от типа ветвей участвующих в процессе фононов и их дисперсий, вклады в теплопроводность двух видов фононов (поперечных и продольных) существенно разные, хотя нормальные процессы учитываются структурой рассматриваемых кристаллов, как это предполагалось уже ранее в работе Херринга [111].

Наиболее реалистичен учет поперечных акустических фононов в Ge, обладающих большой дисперсией [112]. Это приводит к делению области интегрирования на две: низко- и высокочастотную с различными температурными и частотными зависимостями.

Четыре механизма рассеяния (см. табл. 4) фононов в модели Холланда имеют следующие температурные и частотные зависимости:

$$\tau_I^{-1} = A\omega^4\,, \tag{51}$$

$$\tau_B^{-1} = \frac{v_B}{L_E}\,, \tag{52}$$

$$\tau_{TO}^{-1} = B_T\omega T^4 \quad \text{при} \quad 0 \leqslant \omega < \omega_1\,, \tag{53}$$

$$\tau_{LO}^{-1} = B_L\omega^2T^3 \quad \text{при} \quad 0 \leqslant \omega < \omega_3\,, \tag{54}$$

$$\tau_{TU}^{-1} = \begin{cases} \dfrac{B_{TU}\,\omega^2}{\sinh x} & \text{при } \omega_1 \leqslant \omega \leqslant \omega_2\,, \\ 0 & \text{при } \omega < \omega_1, \end{cases} \tag{55}$$

где $x = (\hbar\omega/k_BT)$, индекс T(L) относится к поперечным (продольным) акустическим фононам. Согласно Холланду интеграл k_1 (в обозначениях Каллуэя) учитывает раздельные вклады от TA и LA, описываемые выражениями для k_T и k_L. Слагаемое k_T расщепляется на два, согласно вкладам N-процессов (k_{TO}) и U-процессов (k_{TU}):

$$k = k_T + k_L = k_{TO} + k_{TU} + k_L \tag{56}$$

с

$$k_{TO} = \frac{2}{3}\,H_{TO}T^3\int_0^{\theta_1/T}\tau_C^{TO}(x)\,J(x)\,\mathrm{d}x\,, \tag{57}$$

$$k_{TU} = \frac{2}{3}\,H_{TU}T^3\int_0^{\theta_2/T}\tau_C^{TU}(x)\,J(x)\,\mathrm{d}x\,, \tag{58}$$

$$k_L = \frac{1}{3}\,H_LT^3\int_0^{\theta_3/T}\tau_C^{L}(x)\,J(x)\,\mathrm{d}x\,, \tag{59}$$

где

$$\tau_{\mathrm{C}}^{\mathrm{TO}}(x)=\left(\frac{v_{\mathrm{B}}}{L_{\mathrm{E}}}+Am^4x^4T^4+B_{\mathrm{T}}mxT^5\right)^{-1},$$

$$\tau_{\mathrm{C}}^{\mathrm{TU}}(x)=\left(\frac{v_{\mathrm{B}}}{L_{\mathrm{E}}}+Am^4x^4T^4+\frac{B_{\mathrm{TU}}m^2x^2T^2}{\sinh x}\right)^{-1},$$

$$\tau_{\mathrm{C}}^{\mathrm{L}}(x)=\left(\frac{v_{\mathrm{B}}}{L_{\mathrm{E}}}+Am^4x^4T^4+B_{\mathrm{L}}m^2x^2T^5\right)^{-1},$$

$$H_i=\frac{k_{\mathrm{B}}m^3}{2\pi v_i}\,,\quad m=\frac{k_{\mathrm{B}}}{\hbar}\,. \tag{60}$$

В каждом из трех интегралов постоянная H_i содержит соответствующую скорость звука v_i. Необходимо подчеркнуть, что в уравнении (57) U-процессами пренебрегают, поскольку их вклад ниже ω_1 ($\theta_1 = 101$ К для Ge) равен нулю. В уравнении (58) опущено слагаемое для N-процессов, поскольку их вклад выше ω_1 относительно мал. Как показывает количественная проверка [113], эти предположения оправданы (более подробно см. [59]).

3.2. Экспериментальные результаты

Алмаз. Впервые роль изотопов как дополнительного канала рассеяния фононов и их влияние на теплопроводность были исследованы теоретически Померанчуком в 1942 г. [114] и экспериментально на примере Ge в 1958 г. в работе [115]. Согласно результатам последней работы для образца Ge (с 95,8 % ^{74}Ge) наблюдалось трехкратное увеличение коэффициента теплопроводности по сравнению с образцом германия с натуральным содержанием изотопов. Впоследствии влияние изотопов на теплопроводность алмаза исследовалось многократно [78, 116–120]. Уже первые результаты по теплопроводности алмаза показали, что примерно 1 %-ное уменьшение концентрации изотопа ^{13}C в натуральном алмазе приводило к 50 %-ному возрастанию k_{m}, где k_{m} — коэффициент теплопроводности в максимуме соответствующей кривой.

Для примера на рис. 5а приведена температурная зависимость теплопроводности двух образцов алмаза типа IIA согласно результатам работы [113]. Наблюдаемые значения теплопроводности во всем интервале температур хорошо согласуются с полученными ранее. Тем не менее нужно отметить, что 10 %-ное различие величины теплопроводности двух использованных образцов отражает, по мнению цитированных авторов, различную концентрацию дефектов изученных образцов. Для описания большого эффекта возрастания теплопроводности алмаза при 1 %-ном уменьшении концентрации изотопа ^{13}C (рис. 5б), авторы работы [113] использовали модель Дебая:

$$k(T)=Nk_{\mathrm{B}}\sum_{i=1}^{3}v_i\left[\frac{T}{\theta_{\mathrm{D}_i}}\right]^3\int_0^{\theta_{\mathrm{D}_i}/T}l(x)\,\frac{x^4\exp x}{(\exp x-1)^2}\,\mathrm{d}x\,, \tag{61}$$

где N — плотность атомов (для алмаза $N = 1{,}762\times$ $\times 10^{23}$ см$^{-3}$) и сумма по i включает в себя одну продольную и две поперечные фононные моды, v_i — скорость звука, $v_{\mathrm{l}} = 1{,}75\times10^6$ см с$^{-1}$ и $v_{\mathrm{t}} = 1{,}28\times10^6$ см с$^{-1}$ [120], $\theta = \theta_{\mathrm{D}_i}$ — эффективная температура Дебая i-й моды:

$$\theta_{\mathrm{D}_i}=2{,}997\times10^{-11}v_iN^{1/3}sK \tag{62}$$

(здесь s — число колебательных ветвей, K — комбинация упругих постоянных (см. подробнее [49, 52]), $l(x)$ — длина свободного пробега и

$$x=\frac{\hbar v_i}{k_{\mathrm{B}}T\lambda}\,, \tag{63}$$

λ — длина волны фонона. Как и ранее (см. формулу (50)), предполагается, что скорость рассеяния в резистивных процессах аддитивна, т.е.

$$l(x)=\left(l_{\mathrm{bound}}^{-1}+l_{\mathrm{def}}^{-1}+l_{\mathrm{umkl}}^{-1}\right)^{-1}+\frac{\lambda}{2}\,. \tag{64}$$

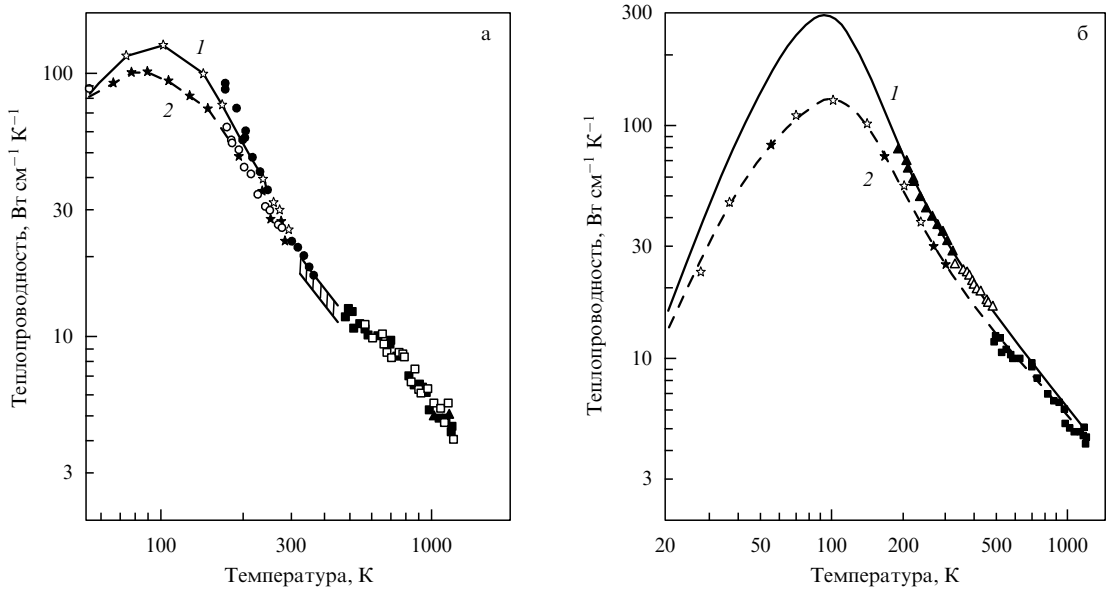

Рис. 5. (а) Температурные зависимости теплопроводности двух образцов алмаза типа IIA [113]: *1* — образец № 1 и *2* — образец № 2; (б) температурные зависимости теплопроводности натурального (тип IIA) и синтетического алмаза с концентрацией ^{13}C 0,07 %. Результаты расчета по модели Дебая показаны штриховой линией *2*. Сплошная линия *1* описывает теплопроводность почти моноизотопического (^{12}C) алмаза, где рэлеевское слагаемое служило подгоночным параметром [113].

Слагаемые l_{bound}, l_{def}, l_{umkl} являются длинами свободного пробега фонона, связанными с границами образца, точечными дефектами и U-процессами соответственно. Слагаемое $\lambda/2$ включено во избежание нефизической расходимости в случае, когда длина свободного пробега становится сравнимой с длиной волны фонона.

Хотя модель Дебая иногда в литературе называют моделью Клеменса – Каллуэя, авторы работы [113] все-таки остановились на первом названии. Как известно, Клеменс предполагал, что скорости рассеяния фононов аддитивны и проигнорировал N-процессы, тогда как Каллуэй учитывал N-процессы.

Следует заметить, что при анализе экспериментальных данных [115] Каллуэй не принимал во внимание N-процессы и использовал простую модель Дебая. Согласно [113] длина свободного пробега имеет вид

$$l_{\text{bound}}^{-1} = \frac{1}{A}\,, \tag{65}$$

$$l_{\text{def}}^{-1} = \frac{B}{\lambda^4}\,, \tag{66}$$

$$l_{\text{umkl}}^{-1} = C\,\frac{T}{\lambda^2}\exp\left(-\frac{D}{T}\right). \tag{67}$$

Формулы (65), (66) уже использовались Клеменсом [102] и Пайерлсом [107] . Хорошее согласие с экспериментом (см. рис. 5) получено в работе [113] при следующих значениях параметров: $A = 0{,}1$ см, $B = 4{,}0\times10^{-25}$ см^3, $C = 2{,}0\times10^{-12}$ см К$^{-1}$, $D = 550$ К. Найденные значения параметров указаны в табл. 4, и их значения весьма близки к опубликованным ранее [78, 118, 120]. В работе [113] предполагалось, что скорость рассеяния N-процессов в алмазе намного превосходит скорость рассеяния резистивных процессов, и обе в моделях Каллуэя и Займана дают одно и то же значение теплопроводности, описываемой выражением

$$k(T) = Nk_{\text{B}}\sum_{i=1}^{3} v_i\left[\frac{T}{\theta_{\text{D}_i}}\right]^3 \times \\ \times\frac{\left[\int_0^{\theta_{\text{D}_i}/T} x^4\exp x(\exp x-1)^{-2}\,\text{d}x\right]^2}{\int_0^{\theta_{\text{D}_i}/T} l^{-1}(x)\,x^4\exp x(\exp x-1)^{-2}\,\text{d}x}\,, \tag{68}$$

где $l^{-1}(x)$ — величина, обратная величине, определяемой формулой (64). В этом случае параметры, описывающие эксперимент по теплопроводности алмаза, имеют следующие значения: $A = 0{,}055$ см; $B = 1{,}5\times10^{-26}$ см^3; $C = 1{,}4\times10^{-12}$ см К$^{-1}$ и $D = 730$ К, которые также указаны в табл. 4 (см. модель Каллуэя). Не удивительно, что эти параметры отличаются от найденных ранее в рамках модели Дебая. Таким образом, наблюдаемое влияние изотопического рассеяния фононов на теплопроводность алмаза достаточно хорошо описывается современной теорией, учитывающей N-процессы. В то же время следует добавить, что предположение о доминировании N-процессов приводит к расхождению теории с экспериментом при описании температурной зависимости теплопроводности (см. также [70]).

Таблица 4. Параметры моделей Дебая и Каллуэя для описания экспериментов по теплопроводности алмаза [121]

Образец	A, см	B, см^3	C, см К$^{-1}$	D, К
Модель Дебая				
Натуральный алмаз (тип IIA)	0,1	$4{,}0\times10^{-25}$	$2{,}0\times10^{-12}$	550
Синтетический алмаз (обогащенный ^{12}C)	0,1	$0{,}6\times10^{-25}$	$2{,}0\times10^{-12}$	550
Модель Каллуэя				
Натуральный алмаз (тип IIA)	0,055	$1{,}5\times10^{-26}$	$1{,}4\times10^{-12}$	730
Синтетический алмаз (обогащенный ^{12}C)	0,055	0	$1{,}4\times10^{-12}$	730

Германий и кремний. Учитывая высокую степень чистоты ($|N_{\text{d}} - N_{\text{a}}| < 10^{14}$ см$^{-3}$) и совершенство используемых образцов Ge в работе [121], мы будем следовать в основном экспериментальным результатам этой работы. Здесь были рассмотрены четыре механизма рассеяния фононов, определяющих температурную зависимость теплопроводности:

1) нормальные (N) трехфононные процессы рассеяния,

2) трехфононные процессы,

3) рассеяние фононов на границе,

4) изотопическая (I) флуктуация массы (точечные дефекты).

Параметры двух последних механизмов в работе [121] определялись условиями теоретической модели и поэтому были фиксированными. В этой работе также учитывалось рассеяние фононов дислокациями. Температурная зависимость теплопроводности пяти образцов Ge с разным содержанием различных изотопов показана на рис. 6а. Максимальное значение $k_{\text{m}} = 10{,}5$ кВт м$^{-1}$ К$^{-1}$ вблизи $T = 16{,}5$ К наблюдалось для образца ^{70}Ge (99,99 %), что значительно выше, чем у сапфира (6 кВт м$^{-1}$ К$^{-1}$ вблизи $T_{\text{m}} = 35$ К) и сравнимо со значением для серебра (11 кВт м$^{-1}$ К$^{-1}$ вблизи $T_{\text{m}} = 15{,}4$ К). Как отмечают авторы [121], все образцы (за исключением ^{70}Ge, 95,6 %) имели в пределах 10 %-ной погрешности одинаковую геометрию. Как видно, зависимость теплопроводности типична для диэлектрика с низкой концентрацией дефектов — наблюдение при низкой температуре закона T^3, обусловленного рассеянием фононов на границе кристалла, а также максимума кривой, появляющегося в результате нормальных и U-процессов рассеяния, которые приводят к зависимости $1/T$ при $T > 100$ К. Сравнение результатов эксперимента (рис. 6а) показывает, что в максимуме теплопроводность образца $^{70/76}$Ge (91,91 %) в 14 раз меньше, чем образца ^{70}Ge (91,91 %). Возрастание k, однако, достигает только 30 % для $T = 300$ К (см. также [59, 122]).

При использовании модели Каллуэя в ее оригинальной форме (см. формулы (47), (48)) два свободных параметра (B_1 и B_2) подбирались в комбинации с четырьмя рассмотренными механизмами рассеяния с фиксированной скоростью рассеяния фононов изотопами и границей кристалла. В этих предположениях были получены сдедующие значения параметров: $V = 22{,}6\times10^{-30}$ м^3; $v_{\text{B}} = 3500$ м с$^{-1}$; $0{,}01\times10^{-5} \leqslant g \leqslant 58{,}7\times10^{-5}$; $3{,}6 \leqslant L_{\text{E}} \leqslant 4{,}8$. Следует заметить, что согласие теории с экспериментом было достигнуто только для $T \leqslant 30$ К. Анализ экспериментальных данных привел авторов указанной работы к выводу, что в рамках модели Каллуэя в моноизотопических образцах нормальные трехфононные процессы являются главными в определении длины свободного пробега фононов.

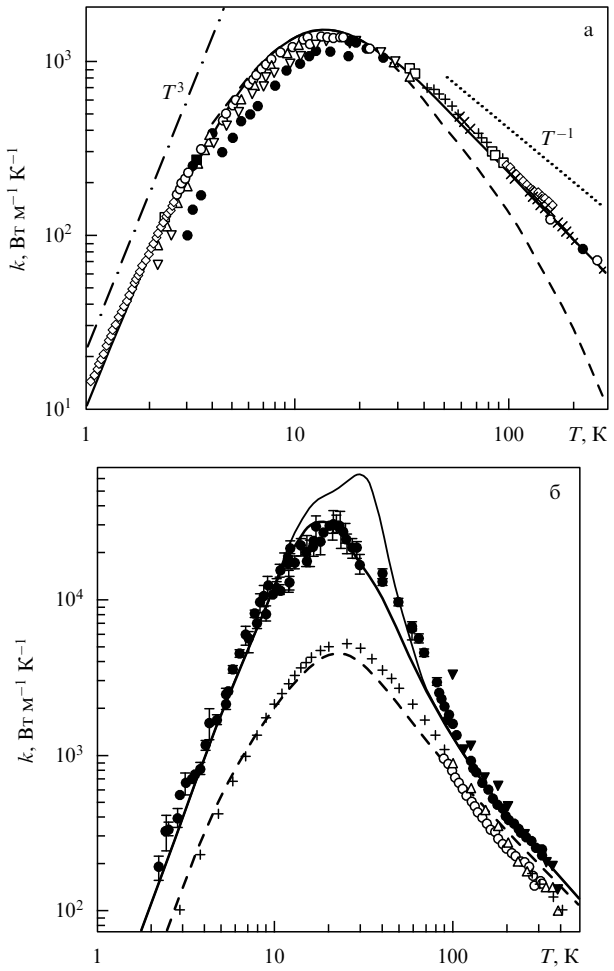

Рис. 6. (а) Температурная зависимость пяти образцов Ge с различным содержанием изотопов: – · – · — низкотемпературный закон T^3, ожидаемый для механизма рассеяния фононов на границе, · · · — зависимость $1/T$, ожидаемая для рассеяния фононов при высоких температурах [121], – – – — расчет по модели Каллуэя; (б) теплопроводность высокообогащенных кристаллов ^{28}Si (образец SI284 — черные кружки) и кристалла натурального Si (SIN1 — светлые кружки). Черные и светлые треугольники — результаты для высокообогащенного ^{28}Si и натурального Si, полученные в работе [104]. Тонкая сплошная и штриховая линии — теоретический расчет теплопроводности для моноизотопического образца ^{28}Si и натурального Si соответственно, выполненный в работе [124]. Сплошная жирная линия — аналогичный теоретический расчет теплопроводности образца SI284 с реальной величиной $g_2 = 10^{-7}$ [125].

Далее очень кратко проанализируем полученные экспериментальные результаты [121] в рамках модели Холланда. Как уже отмечалось, именно Холланду принадлежит авторство в явном включении в механизм теплопроводности поперечных и продольных фононов в предположении, что $k_2 = 0$. В модели Холланда авторы работы [121] использовали три подгоночных параметра B_T, B_L и B_{TU}, равные соответственно $1{,}1 \times 10^{-11}$ К$^{-4}$; $6{,}9 \times 10^{-24}$ с К$^{-4}$ и $5{,}0 \times 10^{18}$ с. Используя модель Холланда, указанные авторы получили неплохое согласие между теорией и экспериментом в области температур 2 – 200 К (подробнее см. [70, 121]).

Теплопроводность моноизотопических и изотопически-смешанных образцов кристаллов кремния исследована в трех работах [123 – 125]. Поскольку более обстоятельные результаты получены авторами работы [125], мы остановимся на анализе этих результатов. Как хорошо известно, натуральный кремний состоит из трех изотопов: ^{28}Si (92 %); ^{29}Si (5 %) и ^{30}Si (3 %). Моноизотопический кремний (например, ^{28}Si) может существенно снизить величину диссипированной энергии, рассеиваемой в электронных элементах, выполненных из кремния (материалы памяти электронных вычислительных машин (см. также [32, 126])). Результаты исследования теплопроводности моно- и изотопически-смешанных кристаллов кремния представлены на рис. 6б. Согласно результатам, представленным на этом рисунке, $k = 237(8)$ Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ для образца SI284 при 300 К, тогда как значение этой величины для образца SIN1 (натуральный Si) равно 150 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$. Отсюда следует, что при 300 К теплопроводность моноизотопического образца ^{28}Si возросла по сравнению с натуральным кремнием на 60 %. В то же время примерно при 20 К (в районе максимума кривой теплопроводности кремния) k достигает значения 30 000(5000) Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$, что превосходит в 6 раз величину $k = 5140$ Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ для натурального образца (см. также [104]).

Тонкая сплошная и штриховая линии на рис. 6б представляют результаты теоретического расчета теплопроводности для моноизотопического образца SI284 и образца с натуральным содержанием изотопов кремния. В расчетах использовалась модель теплопроводности Ge [121] с заменой температуры Дебая θ и длины свободного пробега фононов L_E. Для подгонки использовались низкотемпературные результаты, где теплопроводность описывается законом T^3. Расчеты, представленные на рис. 6б, выполнены при $L_E = 5{,}0$ мм в случае натурального образца (штриховая линия). Для сравнения укажем, что в работе [123] аналогичная величина имела значение $L_E = 5{,}7$ мм и $L_E = 14{,}0$ мм для изотопически чистого образца SI284 (тонкая сплошная линия). Как видно из рис. 6, согласие теории с экспериментом неплохое, что отмечали и сами авторы работы [125]. Они же указали на неплохое совпадение своих экспериментальных результатов с расчетами, сделанными в работе [127], исключая область U-процессов. Кроме этого, Руф с соавторами отмечали также неудовлетворительное согласие теории с экспериментом в области высоких температур (300 – 400 К), особенно для образцов с натуральным содержанием изотопов. Они полагают, что это расхождение может быть обусловлено фундаментальными причинами, требующими дальнейшего исследования. В частности, уже учет тонкой структуры неравновесной функции распределения фононов может существенно сблизить результаты теории и эксперимента (см. также [59, 122, 128]). Количественное сравнение влияния изотопического эффекта на теплопроводность германия, кремния и алмаза проведено в табл. 5.

Таблица 5. Влияние изотопического эффекта на теплопроводность образцов Ge, Si и C [118, 113, 121 – 125] при 300 К

Образец	Возрастание k, %	θ, К	g, 10^{-4}
Ge	30	376	5,80
Si	60	658	2,01
C	50	1868	0,76

Примечание. Концентрация других изотопов определялась традиционно соотношением $g = \sum_i f_i(\Delta M_i/M)$.

3.3. Влияние температуры и изотопического состава на постоянную решетки

Общеизвестно, что величина постоянной кристаллической решетки при любой температуре определяется тремя вкладами. Первым и наиболее важным является размер атомарного радиуса и природа химической связи между атомами. Последняя определяет не только межатомное пространство, но и кристаллическую структуру. Второй вклад в величину a обусловлен влиянием температуры на расстояние между атомами, которое, как правило, при ее повышении вызывает расширение кристаллической решетки благодаря увеличению амплитуды колебаний атомов около своего равновесного положения. Третий вклад, связанный со смещением атомов при нулевых колебаниях, — чисто квантовомеханический эффект. Поскольку последний вклад обычно невелик при $T = 0$ К, им зачастую пренебрегают. Не последнюю роль играет и то обстоятельство, что этот вклад экспериментально трудно определить. Однако существует одно очень важное исключение из этого вывода. Оно связано с изотопическим замещением. Поскольку в этом случае химические вещества идентичны (фактически одно и то же вещество), то первый вклад (размеры атома) является постоянной величиной для вещества, состоящего из разных изотопов. Следовательно, различие в постоянной решетки при разных температурах будет целиком определяться различием в тепловом расширении и в смещении от нулевых колебаний. Названные различия действительно велики для гидрида лития и его изотопа — дейтерида (тритида) лития. Прежде всего это вытекает из большого изменения массы при изотопическом замещении, а следовательно, из большого изменения значения приведенной массы элементарной ячейки.

Результаты многочисленных экспериментальных исследований показали, что кристаллы легкого изотопа имеют существенно большее значение постоянной решетки и меньшее значение коэффициента теплового расширения [129–132] по сравнению с кристаллами более тяжелого изотопа. При этом неоднократно подчеркивалось, что названные эффекты наиболее заметны при низкой температуре. Добавим внутреннюю самосогласованность этого важного вывода. В соответствии со сказанным более низкое значение температуры Дебая обеспечивает большее значение удельной теплоемкости (ср. с [75]) при низкой температуре и через соотношение Грюнайзена — большее значение коэффициента теплового расширения.

Используя функцию свободной энергии Эйнштейна, Лондон [133] пришел к следующему выражению:

$$\frac{M}{V}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}M} = \frac{\gamma\beta}{V}(U - E_0 - TC_V)\frac{\mathrm{d}\ln v}{\mathrm{d}\ln M}\,, \tag{69}$$

где V — молярный объем, M — масса атома, γ — постоянная Грюнайзена ($\gamma = \alpha V/\beta C_V$, здесь α — коэффициент объемного расширения), β — сжимаемость, C_V — удельная молярная теплоемкость, E_0 — потенциальная энергия, v — частота фонона и U — полная энергия. Для моноатомных тел

$$\frac{\mathrm{d}\ln v}{\mathrm{d}\ln M} = -\frac{1}{2} \tag{70}$$

и $\mathrm{d}v/\mathrm{d}M$ может быть выражена через функцию Дебая с характеристической температурой Дебая θ_D. При высоких температурах функцию Дебая можно разложить в ряд по параметру $(\theta_\mathrm{D}/T)^2$.Тогда уравнение (69) приобретает вид

$$\frac{M}{V}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}M} = -\frac{1}{20}\,\alpha T\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right)\left[1 + \frac{11}{420}\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right)^2 + \ldots\right], \tag{71}$$

и при $T = 0$ К имеем

$$\frac{M}{V}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}M} = -\frac{9}{16}\,\frac{\gamma\beta}{V}\,R\theta_\mathrm{D}\,. \tag{72}$$

В последнем уравнении R — газовая постоянная.

Для двухатомных кубических кристаллов с атомными массами M и m (см. также [65])

$$v^2 \propto \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right). \tag{73}$$

Поэтому

$$\frac{\mathrm{d}\ln v}{\mathrm{d}\ln M} = -\frac{1}{2}\,\frac{1}{[1 + (M/m)]}\,. \tag{74}$$

В результате приходим к выражению

$$\frac{M}{V}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}M} = -\frac{1}{20}\,\alpha T\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right)^2\frac{1}{1 + M/m}\,. \tag{75}$$

Как указал Лондон [133], для более точного выражения этой зависимости необходимо детальное знание о частотном спектре фононов, поскольку зависимость v от M не простая. Добавим, что сравнение теории с экспериментом, осуществленное Лондоном, показало их хорошее согласие (подробнее см. [133]).

Гидрид лития. Зависимость постоянной решетки гидрида лития от изотопического состава является предметом многих экспериментальных и теоретических [44, 134–138] исследований (см. также обзоры [139, 140]). Этими исследованиями было продемонстрировано, как уже отмечено выше, что легкий изотоп имеет бóльшую постоянную решетки и меньшее значение коэффициента теплового расширения по сравнению с более тяжелым изотопом. После классической работы Лондона [133] в работе [134] была получена простая эмпирическая зависимость постоянной решетки от приведенной массы изотопов элементарной ячейки

$$a = A\mu + B\,. \tag{76}$$

Здесь A и B — постоянные, зависящие, однако, от температуры (см. также [141]). Наблюдаемая (рис. 7) в эксперименте [132, 134] нелинейная зависимость постоянной решетки LiH и LiD (LiT) довольно хорошо описывается полиномом второго порядка [55]

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\sqrt{\mu_\mathrm{LiD}} - \sqrt{\mu_\mathrm{LiH}}}{\sqrt{\mu_\mathrm{LiH}/\mu_\mathrm{LiD}}}\left[A + B(T - T_0) + C(T - T_0)^2\right], \tag{77}$$

где $\Delta a = a_\mathrm{LiH} - a_\mathrm{LiD}$, $1/\mu_\mathrm{LiH} = 1/M_\mathrm{H} + 1/M_\mathrm{Li}$, $T = 25\,^\circ$C и $\theta_\mathrm{D} = 1080$ К — температура Дебая кристаллов LiH. Постоянные A, B и C определялись методом наименьших квадратов, их значения приведены в табл. 6. Для

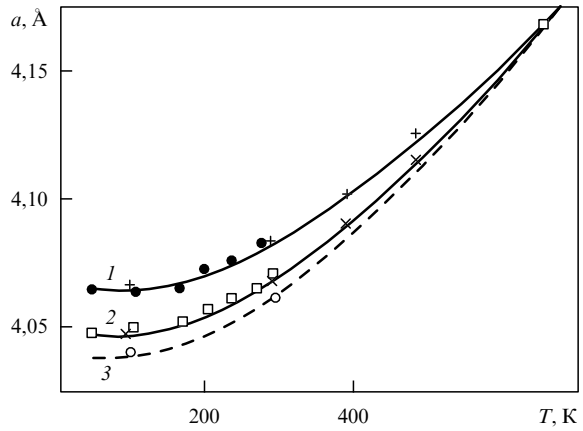

Рис. 7. Температурная зависимость постоянной решетки: *1* — LiH; *2* — LiD; *3* — LiT [55].

Таблица 6. Значения коэффициентов полинома (77), описывающего температурную зависимость постоянной решетки при изотопическом замещении массы

Кристалл	$A \times 10^3$	$B \times 10^6$	$C \times 10^9$
LiH	55,4	−55,54	−102,8
C	−5,48	3,55	8,2
Si	−1,60	3,94	−6,90
Ge	−0,72	2,27	−6,40

сравнения указаны также значения этих постоянных, найденные аналогичным путем для кристаллов алмаза, кремния и германия по данным работы [23]. Согласно расчетам [55] постоянные решетки кристаллов LiH и LiD имеют одинаковое значение при $T = 810$ К, равное 4,165 Å. Это означает, что скорость изменения $a(T)$ у LiD (более тяжелого изотопа) больше, чем у LiH, при этом $\theta_{\mathrm{LiD}} < \theta_{\mathrm{LiH}}$. Это общее утверждение, поскольку оно действительно и для ковалентных кристаллов (подробнее см. [70]).

Германий. Кристаллы Ge были первыми среди полупроводниковых кристаллов, для которых была исследована экспериментально и теоретически зависимость постоянной решетки от их изотопического состава [142–144]. В работе [143] эта зависимость экспериментально исследована в высококачественном кристалле Ge с естественным содержанием изотопов ($M_{\mathrm{ср}} = 72{,}59$) и высокообогащенном Ge, содержащем 95,8 % изотопа ^{74}Ge ($M_{\mathrm{ср}} = 73{,}93$). Авторы этой работы для описания наблюдаемой зависимости использовали уравнение (аналогичное (77)) вида

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{C}{a^3}\,\frac{\Delta M}{M}\left(\gamma_0 \hbar\omega_0 + \frac{3}{4}\,\gamma_{\mathrm{a}} k_{\mathrm{B}} \theta_{\mathrm{D}}\right), \qquad (78)$$

где $\gamma_0 = 1{,}12$ и $\gamma_{\mathrm{a}} = 0{,}40$ — параметры Грюнайзена для оптических и акустических фононов, $\theta_{\mathrm{D}} = 374$ К — температура Дебая, $\hbar\omega_0 = 37{,}3$ мэВ. Бушерт с соавторами с помощью (78) получил уменьшение постоянной решетки на 12×10^{-6} и 6×10^{-6} при $T = 0$ и 300 К соответственно. Найденное уменьшение постоянной решетки в Ge более чем на три порядка меньше, чем наблюдаемое в кристаллах LiH. После этой работы были опубликованы две теоретические работы [23, 144] и одна экспериментальная [145]. Результаты, согласующиеся с уже опубликованными по изотопической зависимости постоянной решетки в кристаллах, получены в работах [144, 145]. Попутно отметим, что в [146] теоретически исследована изотопическая зависимость постоянной решетки кристаллов кремния.

Алмаз. Зависимость постоянной решетки от изотопического состава кристаллов алмаза привлекла к себе внимание в связи с экспериментами по теплопроводности алмаза (см. раздел 3.2). Банхольцер с сотрудниками [147] опубликовал значения постоянной решетки натурального алмаза и выращенного ^{13}C, полученные по дифракционной картине рентгеновского излучения, рассеянного порошкообразным и кристаллическим образцами. Изучение зависимости постоянной решетки изотопически-смешанных кристаллов $^{13}C_x\,{}^{12}C_{1-x}$ было выполнено Холлоуэмом с сотрудниками [45, 86]. Согласно [45] изотопическая зависимость постоянной решетки алмаза, как и в случае LiH, является линейной функцией концентрации изотопов x и имеет вид

$$a(x) = 3{,}56714 - 5{,}4 \times 10^{-4} x\,. \qquad (79)$$

Зависимость постоянной решетки от концентрации изотопов кристаллов алмаза с разным содержанием изотопов была изучена Яманака с сотрудниками [46], которые показали, что изменение постоянной решетки кристаллов алмаза лежит в диапазоне $(5-9) \times 10^{-5}$ Å и опять-таки на три порядка меньше наблюдаемых соответствующих изменений в кристаллах LiH. Изотопическую зависимость постоянной решетки кристаллов алмаза, найденную в своих экспериментах, авторы работы [46] описали (рис. 8) многочленом второго порядка

$$a(x) = 3{,}56712 - 9{,}0 \times 10^{-4} x + 3{,}7 \times 10^{-4} x^2\,, \qquad (80)$$

где $x = [{}^{13}\mathrm{C}]/[{}^{12}\mathrm{C} + {}^{13}\mathrm{C}]$. Уравнение (80) не согласуется с линейной зависимостью $a(x)$, полученной в работе [45]. Одной из причин такого расхождения могут быть

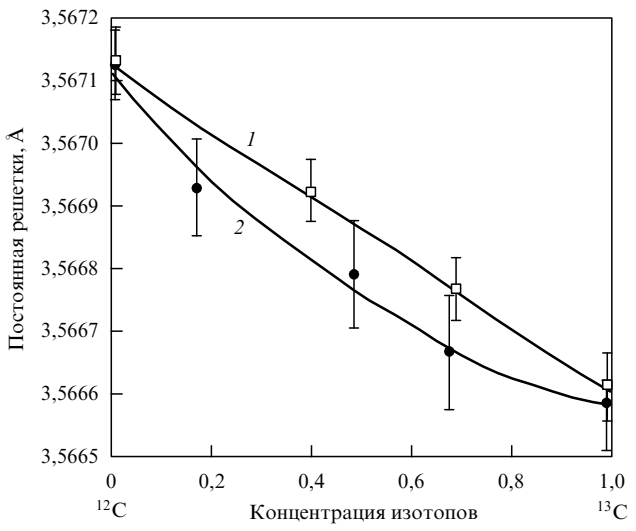

Рис. 8. Изотопическая зависимость постоянной решетки кристаллов алмаза: *1* — линейная зависимость, полученная в [45]. Концентрация изотопов определялась по формуле $x = [{}^{13}\mathrm{C}]/[{}^{12}\mathrm{C} + {}^{13}\mathrm{C}]$, *2* — квадратичная зависимость, описываемая уравнением (80), получена в работе [46].

различные значения сжимаемости и параметра Грюнайзена для разных изотопов (подробнее см. [55]).

В заключение этого раздела отметим, что к настоящему времени изотопическая зависимость постоянной решетки наблюдалась также в кристаллах GaAs; ZnSe [25, 26, 77]. Следует указать на отсутствие изотопического эффекта для постоянной решетки кристаллов KCN [148].

4. Колебательные свойства

4.1. Дисперсионные кривые и плотность фононных состояний

Основными характеристиками фононного спектра являются закон дисперсии $\omega(q)$ и функция распределения частот $g(\omega)$ [149]. И та и другая определяются, прежде всего, в экспериментах по рассеянию тепловых нейтронов, если удается выделить соответственно когерентное и некогерентное рассеяние. Важная роль нейтронов в изучении динамики решетки связана с тем, что энергия тепловых нейтронов ($k_{\rm B}T \sim 10^{-1}-10^{-2}$ эВ) того же порядка, что и энергия фононов. В то же время их дебройлевская длина волны сравнима с межатомным расстоянием в кристалле. В этом отношении нейтроны выгодно отличаются от электромагнитных волн, для которых можно получить соответствие только по энергии (ИК-диапазон) либо по длине волны (γ-излучение). Особенности рассеяния тепловых нейтронов решеткой определяются следующими основными факторами.

1. Поскольку длина волны нейтронов гораздо больше размеров ядра, рассеяние изотропно и не зависит от энергии нейтронов.

2. Рассеяние нейтронов на первом ядре описывается с хорошей точностью псевдопотенциалом Ферми, пропорциональным δ-функции:

$$U_l(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2 b_l}{m_{\rm n}}\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l)\,, \tag{81}$$

где $m_{\rm n}$ — масса нейтрона, b_l — так называемая длина рассеяния.

3. Полное сечение рассеяния ансамблем ядер, образующих кристалл, определяется суммированием по отдельным ядрам с должным учетом фазовых соотношений для рассеянных волн. Если ядра колеблются, то рассеяние нейтронов может быть как упругим, так и неупругим, т.е. сопровождаться рождением или уничтожением одного или нескольких фононов.

4. Длина рассеяния b_l может сильно различаться для изотопов одного и того же элемента. Кроме того, при отличном от нуля спине ядра b_l зависит от взаимной ориентации спинов нейтрона и ядра. Именно эти факторы приводят к появлению некогерентного рассеяния, т.е. такого рассеяния, в котором не выполняется закон сохранения импульса из-за нарушения трансляционной симметрии (см. подробнее [150]).

Принцип измерения дисперсии фононов с помощью однофононного когерентного рассеяния легко понять из законов сохранения энергии и импульса

$$E_{\rm i} - E_{\rm s} = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}_{\rm i}^2 - \mathbf{k}_{\rm s}^2) = \hbar\omega_j(\mathbf{q})\,, \tag{82}$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_{\rm i} - \mathbf{k}_{\rm s} = \mathbf{q} + \mathbf{G}\,, \tag{83}$$

где $E_{\rm i}$, $E_{\rm s}$ — энергия падающего и рассеянного нейтронов, $\hbar\mathbf{k}$ — их импульсы, $\mathbf{G}$ — вектор обратной решетки, $\mathbf{Q}$ — вектор фононов, j — номер ветви фононного спектра. Измеряя скорости нейтронов до и после взаимодействия, из (82) находят частоту фонона, участвующего в процессе рассеяния. Если дополнительно измерить угол рассеяния, то по (83) можно определить значения волнового вектора фонона $\mathbf{q}$. Тем самым полностью определяется закон дисперсии в одной точке зоны Бриллюэна. На самом деле ситуация усложняется наличием при каждом $\mathbf{q}$ нескольких значений частоты, другими словами, при каждом значении переданного импульса $\mathbf{Q}$ существует несколько групп нейтронов, рассеянных на каждой ветви (подробнее см. [149]).

Для некогерентного рассеяния выполняется только закон сохранения энергии (82), так что энергетический спектр рассеяния оказывается непрерывным в пределах $E_{\rm i} \pm \hbar\omega_{\max}$. Сечение рассеяния пропорционально функции распределения частот $g(\omega)$, однако содержит еще один частотный множитель, зависящий от векторов поляризации фононов $\mathbf{e}^{\rm s}(\mathbf{q})$ [150]. Поэтому восстановленная из опыта функция $g(\omega)$ до некоторой степени отражает модель, использованную при определении векторов поляризации.

В случае кристаллов гидрида лития рассеяние нейтронов сильно зависит от изотопического состава. Отличный от нуля спин ядра водорода приводит к очень сильному некогерентному рассеянию, поэтому для гидрида лития можно измерить функцию распределения частот, но не закон дисперсии. Наоборот, в LiD (со 100%-ным содержанием D) осуществляется только когерентное рассеяние. Однако уже малый процент водорода в LiD позволяет наблюдать также и некогерентную часть.

Измерение рассеяния тепловых нейтронов кристаллами LiH (LiD) проведено в работах [151, 152]. При этом в работе Землянова и др. [151] измерялось некогерентное рассеяние нейтронов. На рисунке 9а представлены полученные в [152] дисперсионные кривые дейтерида лития. Точность этих данных, по оценке авторов, составляет 3–4 %. Несмотря на серьезные усилия, предпринятые авторами работы [152], рассеяние на продольных оптических фононах наблюдать не удалось, что было интерпретировано, как следствие очень малого времени жизни LO-фононов (см. также [70] и ссылки там). Для описания результатов эксперимента авторы работы [152] использовали оболочечную модель с семью параметрами: A^{+-}, B^{+-} — константы короткодействующего потенциала для взаимодействия ближайших соседей, A^{--}, B^{--} — те же константы для взаимодействия ближайших анионов, Z — эффективный заряд, α и d — электрическая и "механическая" поляризуемость иона дейтерия (катионы считались неполяризуемыми). Все приведенные параметры находились из условия наилучшего совпадения расчета с результатами эксперимента. Полученные таким образом параметры приведены в табл. 4 работы [55].

Сплошными кривыми на рис. 9а показаны дисперсионные кривые, вычисленные с указанными выше значениями параметров. Видно, что наибольшее расхождение, как и следовало ожидать (см. также [70]), наблюдается в окрестности L-точки зоны Бриллюэна. С помощью полученных значений параметров можно вычислить упругие и диэлектрические характеристики и

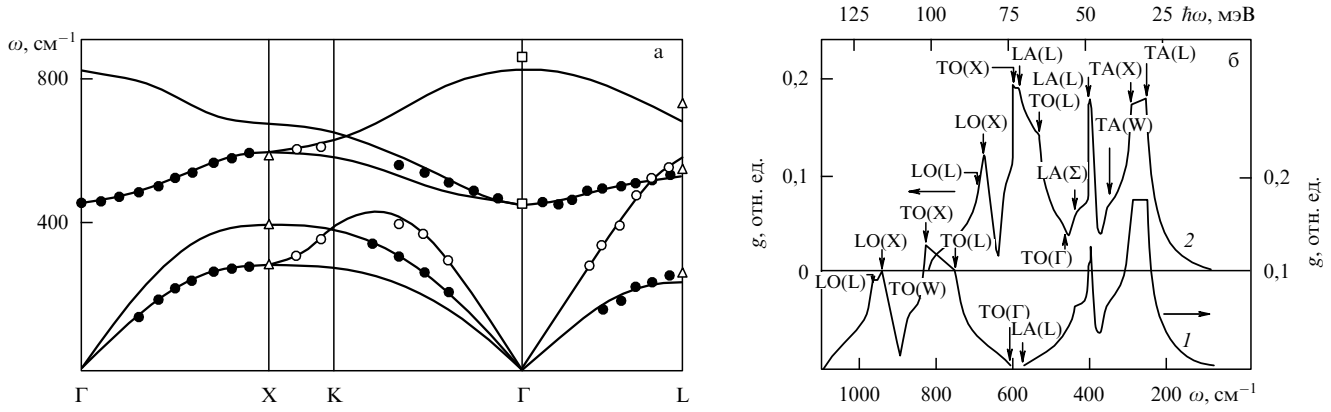

Рис. 9. (а) Дисперсионные кривые фононов в кристалле ^{7}LiD [55]; (б) функция распределения частот фононов $g(\omega)$ в кристаллах LiH (*1*) и LiD (*2*) [141].

сравнить их с экспериментальными данными. Добавим, что степень ионности $Z = 0{,}88$, полученная в оболочечной модели, хорошо согласуется с приведенными выше оценками.

Как уже отмечалось выше, для кристаллов LiH измерить дисперсионные кривые невозможно. Вслед за авторами работы [152] разумно, однако, предположить, что все параметры модели с хорошей точностью остаются одинаковыми, за исключением, разумеется, массы анионов для кристаллов LiH и LiD. Рассчитанные в [152] при таком допущении дисперсионные кривые представлены в работе [55]. Оболочечная модель правильно предсказывает не только значения частот TO- и LO-фононов, но и других фононов, найденных из спектров поглощения центров окраски в кристаллах LiH [153].

На рисунке 9б приведены вычисленные по оболочечной модели функции распределения частот $g(\omega)$ для кристаллов гидрида и дейтерида лития (см., например, [55]). Как видно, спектральное распределение фононов в LiH и LiD практически одинаково в области акустических колебаний (~ 450 см$^{-1}$). В то же время оптическая зона в LiH в $\sqrt{2}$ раз шире, чем в LiD. Этот факт следует из того, что в кристаллической решетке с существенно разными массами ионов в акустических колебаниях участвуют в основном тяжелые ионы, а в оптических — легкие. Кроме того, в распределении $g(\omega)$ кристаллов LiH имеется небольшая щель в области от 583 до 608 см$^{-1}$, а в LiD она отсутствует. Следует добавить, что в LiH частота поперечного оптического фонона попадает на границу щели, так что этой частоте соответствует очень малая плотность состояний.

Очень аккуратные измерения дисперсионных кривых алмаза были выполнены в работе [154], кремния (рис. 10а) — в работе [155] и германия — в работе [156]. Многочисленные теоретические расчеты [58, 154, 157, 158] дисперсионных кривых фононов в кристаллах показывают хорошее согласие с экспериментом, за исключением кристалла алмаза.

Необычные свойства алмаза хорошо известны [67, 78, 120, 141], например, малое значение постоянной решетки, необычно большое значение объемного модуля сжатия и т.п. Кроме того, для алмаза характерно наличие максимума на дисперсионной кривой не в Г-точке зоны Бриллюэна. В этой связи большой интерес к динамике решетки алмаза всегда вызывало наличие острого пика в двухфононной плотности состояний фононов (рис. 11а), расположенного на 2 см$^{-1}$ выше удвоенного значения энергии LO-фононов. Эта картина резко отличается от двухфононной плотности состояний фононов Ge и Si. Такая особенность в двухфононной плотности фононов традиционно связывалась с перегибом дисперсионной кривой вдоль Δ-направления (см. подробнее [70]). Совсем недавно в работе [160] теоретически был получен такой закон дисперсии. Однако в цитированной работе сдвиг пичка был получен выше границы фононного спектра равным 25 см$^{-1}$ (~ 3 мэВ), т.е. на порядок величины больше, чем наблюдается в эксперименте. Недавно характер дисперсионных кривых алмаза исследовался снова методом рассеяния нейтронов [161] и неупругого рассеяния рентгеновского излучения [159]. Результаты последних исследований представлены на рис. 10б. Там же приведены для сравнения результаты теории и эксперимента. Как видно, наблюдается неплохое согласие теории с экспериментом. Таким образом, этими результатами закрыта дискуссия о природе высокоэнергетического пичка, наблюдаемого в плотности двухфононных состояний алмаза (см. подробнее [141]).

Двухфононная плотность состояний, рассчитанная методом псевдопотенциала плоских волн в приближении локального функционала плотности (см. подробнее [58]), кристаллов алмаза [160] и кремния [162] представлена на рис. 11. Как видно из рис. 11а, в области выше границы 2LO-фононов в согласии с экспериментом (по комбинационному рассеянию света) отчетливо воспроизводится острый пичок, который, однако, не наблюдается в спектрах DOS кристаллов Si.

4.2. Спектры комбинационного рассеяния изотопически-смешанных монокристаллов

4.2.1. Малые концентрации: локальные, резонансные и щелевые колебания. Исследования колебательных свойств кристаллов, содержащих примеси (дефекты различного происхождения), достаточно подробно описаны и документированы в целом ряде прекрасных обзоров [33 – 43]. Традиционно эти результаты классифицируются по двум областям: область малых ($C \leqslant 10\,\%$) и больших ($C \geqslant 10\,\%$) концентраций дефектов (примесей). Последняя область, так называемые смешанные кристаллы, будет рассмотрена в следующем разделе. Здесь же проанализируем результаты в области малых кон-

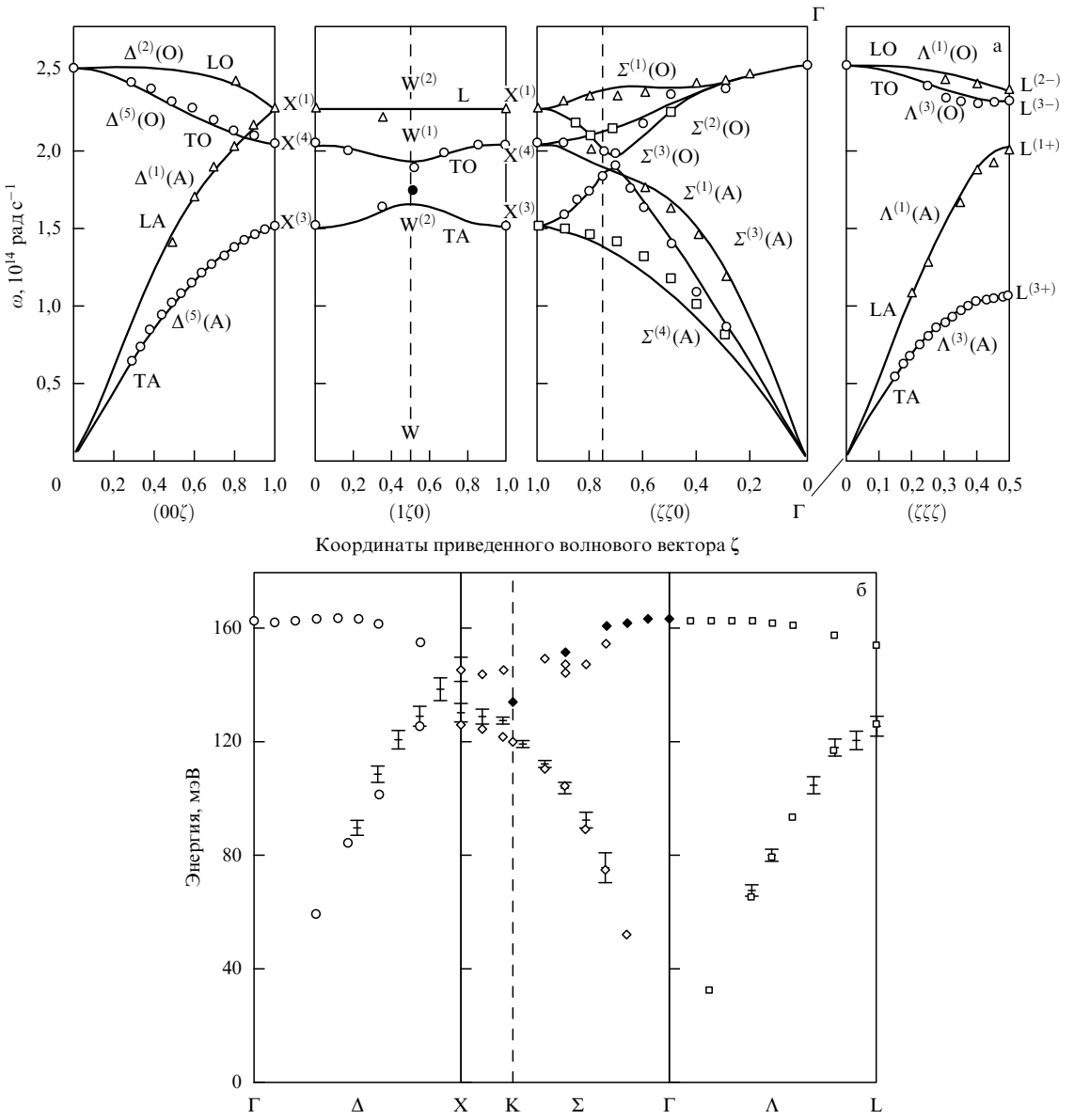

Рис. 10. (а) Дисперсионные кривые фононов в кремнии при комнатной температуре [155], (б) сравнение дисперсионных кривых алмаза с теоретически рассчитанными [159].

центраций, т.е. когда взаимодействием между дефектами (примесями) в первом приближении можно пренебречь [33, 34].

Простейшими дефектами в кристаллической решетке, нарушающими ее трансляционную симметрию, являются изотопы образующих кристалл элементов. В большинстве случаев влияние изотопов на колебательный спектр мало и не учитывается при расчетах дисперсионных кривых. Иначе обстоит дело в системе LiH – LiD. Большое изменение массы при замене H на D смещает всю оптическую зону колебаний на величину ~ 250 $см^{-1}$. Отсюда ясно, что и малые концентрации изотопов могут вызывать существенные эффекты [141], особенно в явлениях, связанных с движением самих дефектов [32, 163]. В случае малых концентраций основные эффекты заключаются в появлении различных индуцированных дефектами процессов. Например, если ИК-поглощение идеальной решетки состоит в гармоническом приближении из одного дельта-образного пика на частоте $\omega_{TO}(\Gamma)$, то введение дефектов снимает правило отбора по волновому вектору, благодаря чему возникает дополнительное поглощение во всей области частот (с интенсивностью, пропорциональной концентрации дефектов). Для предельно малых концентраций имеется адекватная теория, развитая Лифшицем [33] и не содержащая в случае изотопического дефекта свободных параметров (см. также [34]). В основе развитого Лифшицем метода лежит техника функции Грина. Использование этого метода особенно удобно, поскольку позволяет единообразно записать решение уравнения колебаний при наличии точечных дефектов разных типов (подробнее см. [164]). Изменение массы атома вызывает появление трех типов особенностей в фононном спектре [164, 165]: локальных, щелевых и квазилокальных (резонансных) колебаний. Колебания первого типа имеют частоты, расположенные выше максимальной частоты фонон-

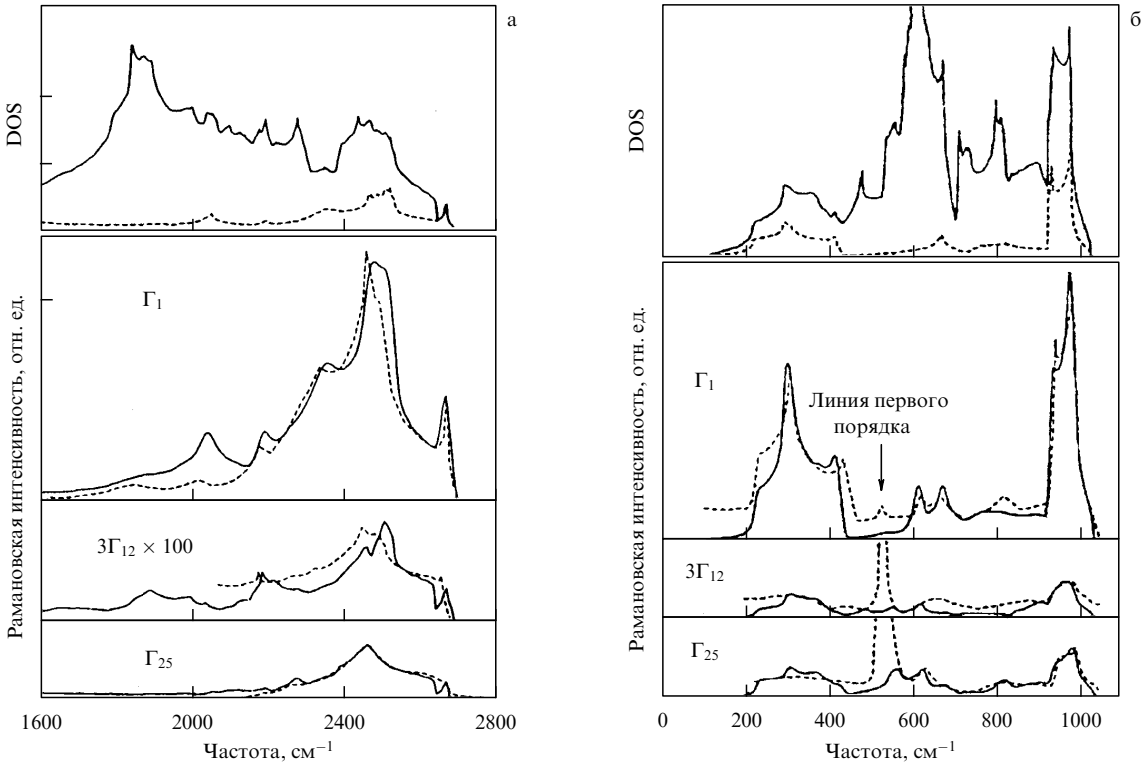

Рис. 11. Теоретически рассчитанная плотность двухфононных состояний в алмазе (а) и в кремнии (б) [160]: сплошная линия — DOS (плотность оптических состояний), пунктирная линия — обертона.

ного спектра и возникают при достаточно сильном уменьшении массы атома (иона). Частоты колебаний второго типа лежат в щели между оптической и акустической зонами. Эти колебания возможны как при уменьшении, так и при возрастании массы. Колебания-резонансы возникают, если масса дефекта значительно превосходит массу замещенного иона; они характеризуются острыми максимумами в функции распределения частот в области $\omega \ll \omega_{\max}$. Частоты колебаний всех указанных типов определяются уравнением [33]

$$1 = \lambda_s \omega^2 \operatorname{Re} G_0^s(\omega)\,. \tag{84}$$

Здесь $\lambda_s = 1 - M_s'/M_s$ (M_s' — масса дефекта в s-й подрешетке),

$$G_0^s(\omega) = \frac{1}{3N}\sum_{\mathbf{q}j} \frac{\left|\mathbf{e}_s(\mathbf{q}j)\right|^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}j}^2 + \mathrm{i}0} = \frac{1}{3N}\sum_{\mathbf{q}j} \frac{\left|\mathbf{e}_s(\mathbf{q}j)\right|^2}{[\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}j}^2]_P} + \\ + \mathrm{i}\pi \frac{1}{3N}\sum_{\mathbf{q}j} \left|\mathbf{e}_s(\mathbf{q}j)\right|^2 \delta(\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}j}^2)\,. \tag{85}$$

В последней формуле P — символ главного значения.

Для дейтерида лития условие возникновения локального колебания при замещении иона D ионами H имеет вид $M_s'/M_s = 0{,}66$ [55] (для фононного спектра в оболочечной модели). Таким образом, введение ионов H в решетку кристалла LiD должно приводить к появлению локального колебания.

На рисунке 12а приведен спектр комбинационного рассеяния света (КРС) второго порядка чистого кристалла LiD при комнатной температуре [55]. Прежде всего следует отметить хорошее согласие этого спектра с измеренными ранее [166, 167]. Несмотря на то, что

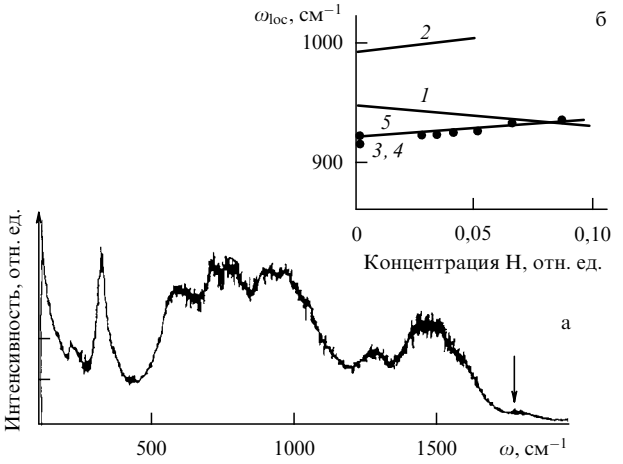

Рис. 12. (а) Спектр комбинационного рассеяния света кристаллов LiD при комнатной температуре [55], (б) концентрационная зависимость частоты локального колебания в кристаллах LiD при комнатной температуре [141].

согласно номограмме экситонных состояний [168] исследуемый кристалл следует считать чистым LiD, в его спектре КРС отчетливо наблюдается высокочастотный пичок в области 1850 см$^{-1}$. Наблюдаемый пик не имеет аналога в спектрах КРС чистого кристалла LiH: отмеченный пик уже наблюдался ранее в спектрах КРС второго порядка [169] и интерпретировался, начиная с работы [169], как локальное колебание иона водорода в кристаллах LiD. Расчетное значение ω_{loc} лежит в интервале 917–995 см$^{-1}$. Наблюдаемый в спектрах КРС пик при $\omega_{\text{loc}} = 1850$ см$^{-1}$, как видно, хорошо согласуется с

удвоенным наиболее последовательно рассчитанным значением $\omega = 917$ см$^{-1}$. Хотя актуальная концентрация H в исследуемых кристаллах LiD очень низка (согласно [168] положение максимума линии $n = 1$S в спектрах отражения и люминесценции соответствует чистому кристаллу LiD), однако, как видно из рис. 12а, все же достаточна для наблюдения локальной моды в спектрах КРС второго порядка.

Расчет концентрации ионов водорода (оценка концентрации в работе [168] производилась по положению уровня основного состояния экситона в спектрах отражения) приводит [55] к возрастанию интенсивности пика локальной моды и ее небольшому высокочастотному сдвигу. Отмеченное поведение сохраняется до концентрации ионов водорода $C \leqslant 10$ %. Необходимо подчеркнуть, что последовательное исследование концентрационной зависимости формы пика локальной моды позволяет детально изучить порог протекания, отделяющий локальные фононные состояния от протяженных (см. также [70, 141]). На основе спектров КРС по данным работ [55, 141] на рис. 12б построена зависимость частоты локального колебания от концентрации ионов водорода. На рисунке 12б представлен теоретический расчет зависимости $\omega_{\rm loc} \sim f(x)$ из работ [169–171]. В работе [170] концентрационная зависимость частоты и интенсивности локальной моды в LiH_xD_{1-x} рассчитывалась с помощью тепловой функции Грина. Для расчета использовался модельный фононный спектр, состоящий из двух гауссовых полос и ограниченный областью $\omega_{\rm TO} < \omega < \omega_{\rm LO}$ (как стало видно после работы Верблэ и др. [152], это не совсем хорошая аппроксимация). Авторы работы [171], используя реальный фононный спектр кристалла LiD, измеренный в работе [152], в рамках модели деформируемых диполей повторили расчеты концентрационной зависимости частоты и интенсивности локальной моды. Как уже отмечалось выше, расчетные значения $\omega_{\rm loc}$, полученные в работах [169, 170] близки между собой, но несколько завышены по сравнению с уточненным расчетом [171], где $\omega_{\rm loc} = 917$ см$^{-1}$. Более серьезные расхождения в зависимости $\omega_{\rm loc} \sim f(x)$ получены в работах [170, 171], поскольку согласно результатам работы [170] с ростом x значение $\omega_{\rm loc}$ уменьшается, тогда как по данным [171] оно увеличивается. Несмотря на это расхождение, следует подчеркнуть хорошее согласие в законе изменения интенсивности полосы локальной моды от концентрации, найденной в цитированных выше работах (см. также [55]). Наблюдаемая в эксперименте [55] зависимость $\omega_{\rm loc} \sim f(x)$ идет практически параллельно теоретически рассчитанной в работе [169], однако сдвинута в область меньших значений (рис. 12б). С другой стороны, это очень хорошо согласуется с вновь вычисленным значением $\omega_{\rm loc}$ для $x = 0$ в работе [171]. Отсюда можно сделать вывод, что модель деформируемых диполей довольно хорошо описывает поведение локальной моды, связанной с колебанием ионов водорода в кристаллах дейтерида лития. При введении ионов дейтерия в кристалл LiH возникает щелевое колебание, довольно подробный анализ которого выполнен и описан в целом ряде работ (см., например, [55, 141, 172]).

4.2.2. Большие концентрации: изотопически-смешанные кристаллы. Если содержание примеси в кристалле возрастает до такого предела, что становится существенным взаимодействие между примесными атомами (ионами), то о такой системе принято говорить как о смешанном кристалле с различной степенью разупорядочения. Выделяют два вида разупорядочения: неупорядоченные сплавы (изотопические смеси) или смешанные кристаллы и стеклоподобные вещества с более выраженным по сравнению с конфигурационным пространственным неупорядочением. Первой теоретической моделью динамики смешанных кристаллов можно считать линейную цепочку — развитие модели виртуального кристалла Нордхейма [173]. Несмотря на простоту модели, она достаточно хорошо описывает общие черты динамики решетки смешанных щелочно-галоидных кристаллов. В этой модели вводятся две независимые силовые постоянные f и f', определяемые, как правило, по формуле $f = \omega^2 m\, M/2\,(m + M)$, где ω — наблюдаемые частоты LO-фононов чистых веществ, m и M — массы кристаллообразующих частиц. Зависимость же силовой постоянной от концентрации описывается соотношением $F = f'x - (f' - f)x$ в предположении, что рост (спад) $f(f')$ в зависимости от концентрации x линейный (см., например, [37]). Учет более сложной зависимости силовой постоянной, равно как описание кластерной модели и модели изосмещений в динамике решетки с использованием приближения когерентного потенциала [37, 42, 174] или усреднения Т-матрицы (см., например, [36, 41]), детально описаны в исчерпывающих обзорах [37–39, 42].

Спектры рассеяния первого порядка. Полупроводниковые кристаллы (C, Si, Ge, α-Sn) с алмазоподобной структурой — идеальные объекты для изучения изотопического эффекта методом комбинационного рассеяния света. В настоящее время этому благоприятствует также наличие качественных кристаллов, выращенных из изотопически высокообогащенных материалов. В этом разделе будет описано современное понимание спектров комбинационного рассеяния света первого порядка изотопически-смешанных кристаллов элементарных и составных (CuCl, GaN, GaAs) полупроводников со структурой цинковой обманки. Изотопический эффект в спектрах рассеяния света кристаллов Ge впервые был исследован в работе Агекяна с сотрудниками [21]. Более детальное исследование спектров комбинационного рассеяния света в изотопически-смешанных кристаллах Ge осуществлено Кардоной с сотрудниками [175–177].

Как известно, материалы со структурой алмаза характеризуются трехкратно вырожденными состояниями фононов в Г-точке зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} = 0$). Эти фононы являются активными в спектрах комбинационного рассеяния, но не ИК-поглощения [178]. Рисунок 13а демонстрирует зависимость формы и положения линии первого порядка оптических фононов в кристалле германия от различного изотопического состава при температуре жидкого азота [175]. Координата центра линии рассеяния пропорциональна корню квадратному из приведенной массы элементарной ячейки, т.е. $\sqrt{M}$. Именно такая зависимость ожидается в гармоническом приближении. Дополнительный частотный сдвиг линии наблюдается для натурального и обогащенных образцов германия, который, как показано в работах [176, 179], равен $0{,}34 \pm 0{,}04$ и $1{,}06 \pm 0{,}04$ см$^{-1}$ соответственно (см., например, рис. 7 в гл. 4 работы [70]).

Спектр комбинационного рассеяния света первого порядка в кристаллах алмаза содержит также одну линию с максимумом $\omega_{\rm LTO}(\Gamma) = 1332{,}5$ см$^{-1}$. На рисун-

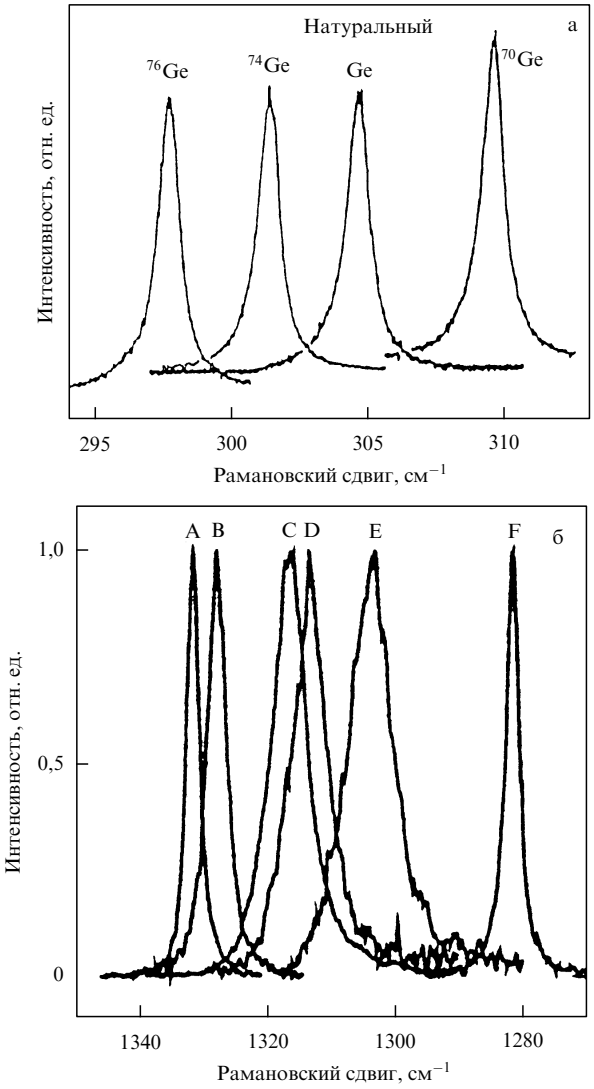

Рис. 13. (а) Спектры комбинационного рассеяния первого порядка кристаллов Ge различного изотопического состава [175], (б) спектры комбинационного рассеяния первого порядка изотопически смешанных кристаллов алмаза $^{12}C_x{}^{13}C_{1-x}$. Пики A, B, C, D, E и F соответствуют значениям $x = 0{,}989$; 0,90; 0,60; 0,50; 0,30 и 0,001 [180].

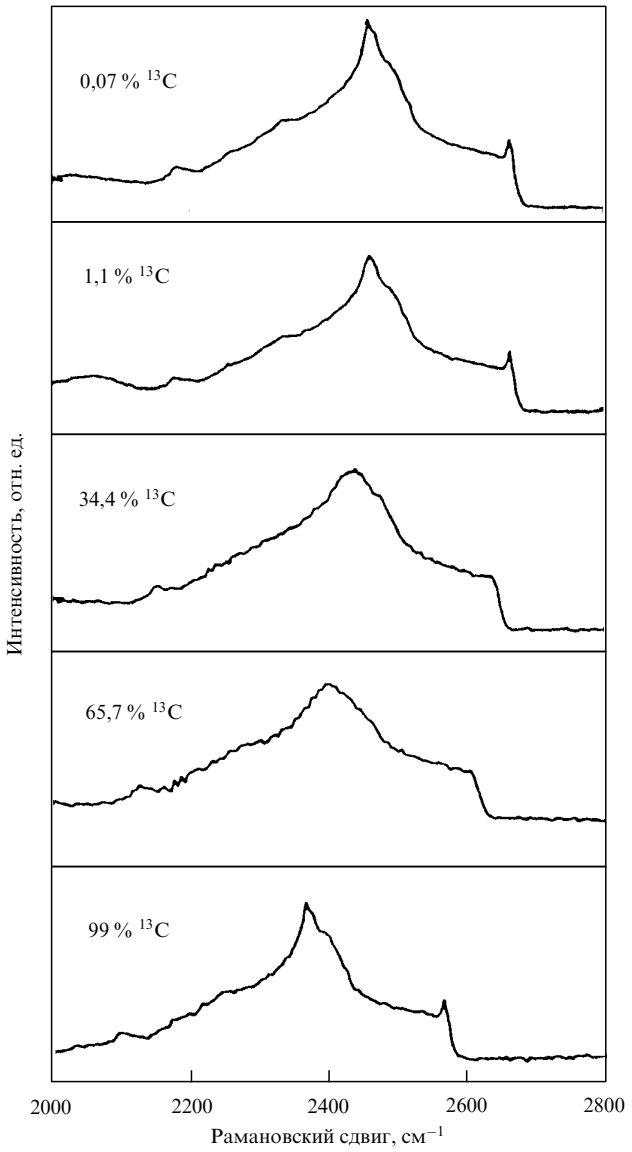

Рис. 14. Спектр комбинационного рассеяния света второго порядка синтетического алмаза с различной концентрацией изотопов при комнатной температуре [183].

ке 13б приведен спектр рассеяния первого порядка кристаллов алмаза с разной концентрацией изотопов [180]. Как будет показано ниже, максимум и ширина линии рассеяния первого порядка в изотопически-смешанных кристаллах алмаза зависят нелинейно от концентрации изотопов x. Максимальный сдвиг этой линии составляет 52,3 см$^{-1}$, что соответствует двум предельным значениям $x = 0$ и $x = 1$. Аналогичная структура спектров первого порядка рассеяния света и ее зависимость от изотопического состава теперь уже многократно наблюдалась не только в элементарных Si [181] и α-Sn [177], но и в составных полупроводниках CuCl [182] и GaN [176] (см. подробнее [141]). Уже эта краткая сводка данных показывает большую зависимость структуры спектров рассеяния света первого порядка в алмазе по сравнению с другими кристаллами (Si, Ge), что будет предметом подробного обсуждения в разделе 3.3.

Спектры рассеяния второго порядка. Спектры комбинационного рассеяния света второго порядка натуральных и изотопически-смешанных кристаллов алмаза исследовались Кренко [19] и Хаасом с сотрудниками [183]. Спектры комбинационного рассеяния света второго порядка ряда кристаллов синтетического алмаза с различной концентрацией изотопов, приведенные на рис. 14, измерены с худшим разрешением (~ 4 см$^{-1}$), чем спектры рассеяния первого порядка. Такое обстоятельство авторы процитированной работы объясняют слабым сигналом при измерении спектров комбинационного рассеяния света второго порядка. Следует заметить, что результаты, полученные в работе [183] для натурального алмаза ($C_{^{13}C} = 1{,}1$ %), хорошо согласуются с предыдущими всеобъемлющими исследованиями спектров комбинационного рассеяния света кристаллов натурального алмаза [184]. Структура спектра рассеяния второго порядка, как это ясно видно из рис. 14, особенно в области оптических колебаний "следит" за концентрацией изотопа ^{13}C. Необходимо добавить, что в работе Кренко [19] отчетливо наблюдается острый пичок

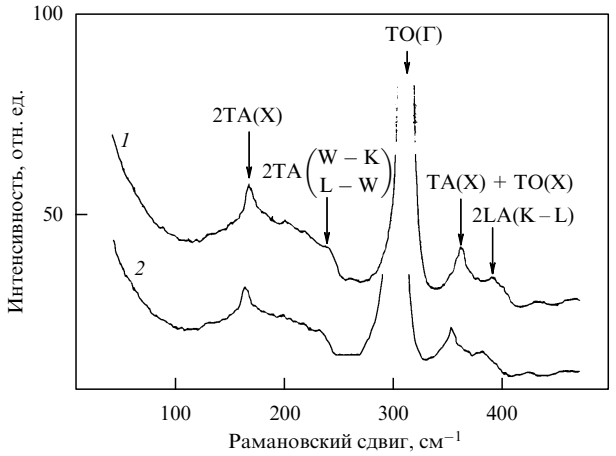

Рис. 15. Сравнение расчетной оптической плотности состояний (DOS) германия, изотопически обогащенного ^{70}Ge, (*1*) и натурального Ge (*2*) [185].

выше высокочастотной границы LO-фононов и при концентрации ^{13}C $x = 68$ ат. %. Попутно отметим, что спектры второго порядка изотопически-смешанных кристаллов алмаза в работе Кренко [19] измерены с лучшим разрешением, чем спектры, представленные на рис. 14.

Спектры комбинационного рассеяния света второго порядка [185] и ИК-поглощения [186] кристаллов натурального и изотопически обогащенного ^{70}Ge, измеренные при 100 К, представлены на рис. 15, где прослеживается влияние изотопического состава Ge на спектр DOS. Видно, что доминирующий эффект изотопического сдвига и уширения наблюдается в высокочастотной, т.е. оптической, части спектра DOS. Наиболее наглядно это показано на рис. 16, где наибольшее уширение спектров наблюдается для 2TO (W)- и 2TO (L)-фононов в натуральном Ge по сравнению с изотопически обогащенным ^{70}Ge.

Исчерпывающая интерпретация всей структуры спектров комбинационного рассеяния света второго порядка чистых кристаллов LiH (LiD) дана в работах

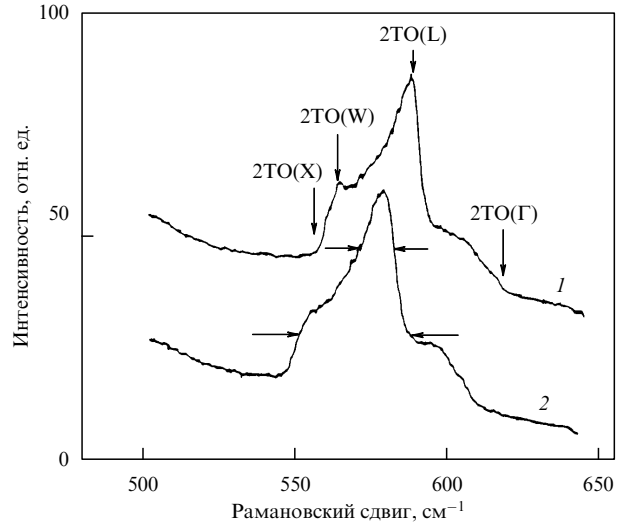

Рис. 16. Оптическая часть спектра комбинационного рассеяния света второго порядка германия, изотопически обогащенного ^{70}Ge, (*1*) и натурального Ge (*2*) [185].

[167, 76, 187, 188]. Не останавливаясь более на этом вопросе, проанализируем, как ведет себя самый высокочастотный пик при замещении дейтерия водородом (см. также [141]).

Поведение поглощения ИК-активного фонона в смешанных кристаллах при изменении концентрации компонентов разделяется на два основных типа: одно- и двухмодовое (см., например, обзор [42]). Одномодовое поведение заключается в том, что в спектре всегда имеется одна полоса, максимум которой постепенно смещается от одного крайнего положения до другого. Двухмодовое поведение определяется наличием в спектре двух полос, характерных для каждого компонента смешанного кристалла. При изменении концентрации компонентов происходит не только изменение частоты их максимумов, но, главным образом, и перераспределение их интенсивностей. В принципе одна и та же система может обнаруживать различные типы поведения на противоположных концах [38]. Указанная классификация является качественной и редко реализуется в чистом виде (см. также [41]). Наиболее важным необходимым условием двухмодового поведения фононов (так же как и электронов [189]) считается возникновение локального колебания в пределе изолированного дефекта. В обзоре [42] был предложен простой качественный критерий для определения типа поведения ИК-поглощения в кристалле с решеткой типа NaCl (см. также [189]). Поскольку квадрат частоты TO(Г)-фонона обратно пропорционален приведенной массе элементарной ячейки M, то сдвиг, обусловленный дефектом, равен

$$\Delta = \omega_{\mathrm{TO}}^2 \left(1 - \frac{\overline{M}}{\overline{M}'}\right). \tag{86}$$

Эту величину в работе [42] сравнивают с шириной оптической зоны фононов, которая в пренебрежении акустическими ветвями и в приближении параболической дисперсии записывается в виде

$$W = \omega_{\mathrm{TO}}^2 \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}\right). \tag{87}$$

Локальное или щелевое колебание возникает при условии $|\Delta| > (1/2)W$. Однако, как отмечается в работе [42], чтобы два пика сохранились до концентраций порядка $\sim 0{,}5$, должно выполняться более сильное условие: $|\Delta| > W$. Подстановка численных значений из табл. 1 и 2 в формулы (86) и (87) показывает, что для LiH (LiD) всегда справедливо соотношение (так как $\Delta = 0{,}44\omega_{\mathrm{TO}}^2$, $W = 0{,}58\omega_{\mathrm{TO}}^2$)

$$|\Delta| > \frac{1}{2}\, W. \tag{88}$$

Отсюда следует, что при малых концентрациях должно наблюдаться локальное колебание. Этот вывод прекрасно согласуется с экспериментальными результатами, описанными ранее (рис. 12а). Что же касается второго теоретического соотношения $\Delta > W$, то, как видно из предыдущего, для кристаллов LiH (LiD) всегда выполняется обратное соотношение, т.е. $W > \Delta$ [55].

На рисунке 17 согласно результатам работы [49] представлены спектры КРС второго порядка смешанных кристаллов LiH_xD_{1-x} при комнатной температуре. Вдобавок к сказанному о спектрах КРС при больших

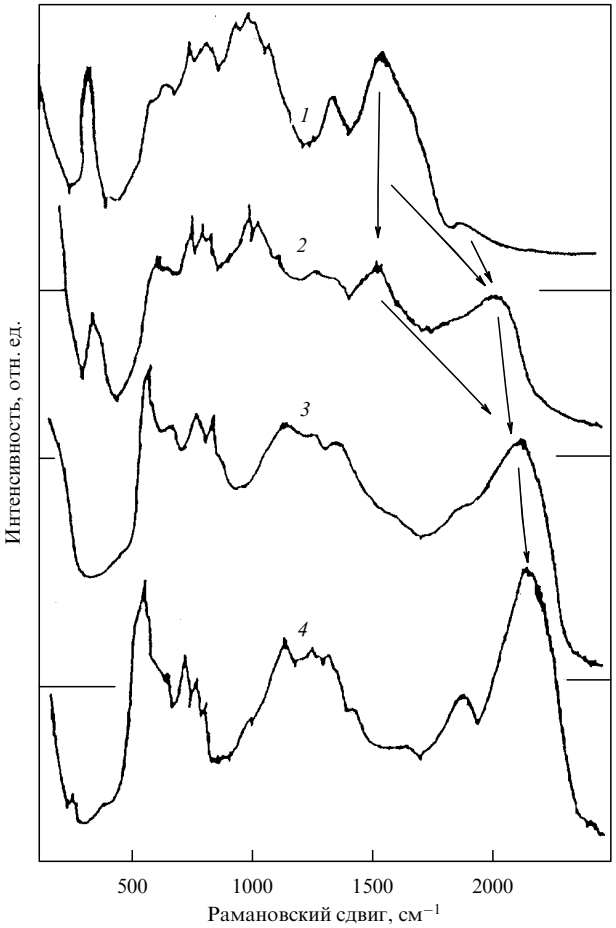

Рис. 17. Спектры комбинационного рассеяния второго порядка изотопически-смешанных кристаллов LiH_xD_{1-x} при комнатной температуре: *1* — $x = 0$; *2* — 0,42; *3* — 0,76; *4* — 1. Стрелки показывают переход LO(Г)-фононов в смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} [55].

концентрациях (см. [49]) отметим, что с дальнейшим увеличением концентрации водорода $x > 0{,}15$ в спектрах наблюдается уменьшение интенсивности максимума 2LO(Г)-фононов кристалла LiD с одновременным ростом интенсивности самого высокочастотного пика смешанных кристаллов LiH_xD_{1-x}. Природа последнего обусловлена перенормированными LO(Г)-колебаниями в смешанном кристалле [190]. Таким образом, сравнение структуры спектров КРС (кривых *1* и *2* на рис. 17) позволяет заключить, что в области концентраций $0{,}1 < x < 0{,}45$ в спектре КРС одновременно наблюдаются пики LO(Г)-фонона чистого LiD и LO(Г)-фонона смешанного кристалла LiH_xD_{1-x}. При дальнейшем росте $x > 0{,}45$ можно отметить два эффекта в спектрах КРС смешанных кристаллов. Первый связан с существенной перестройкой акустооптической части спектра. Это прямо вытекает из сравнения структуры спектров, представленных кривыми *1–3* на рис. 17. Второй эффект обусловлен дальнейшим сдвигом в высокочастотную сторону самого высокочастотного пика, связанного с возбуждением LO(Г)-фононов. Предел этого сдвига — спектральное положение самого высокочастотного пика в спектре LiH. Особенно наглядно это просматривается при сравнении кривых *2* и *4* на рис. 17. Завершая описание спектров КРС, следует отметить, что резонансное возрастание интенсивности самого высокочастотного пика наблюдается во всех смешанных кристаллах при $x > 0{,}15$ (см. подробнее [191]).

С использованием приведенных результатов, а также данных, полученных на других кристаллах [49], на рис. 18б построена зависимость частоты самой высокочастотной структуры в спектрах КРС чистых и смешанных кристаллов от концентрации изотопов (кривая *1*). Там же для сравнения нанесена (кривая *2*) зависимость частоты максимума полосы TO(Г)-фонона, взятая из ИК-спектров поглощения тонких пленок LiH_xD_{1-x} [192]. Отчетливо видна нелинейная зависимость обеих кривых. Относительно кривой *2* речь уже шла выше при анализе концентрационной зависимости частоты и интенсивности локальной моды (подробнее см. [141]). Здесь же добавим, что результаты концентрационной зависимости в широком интервале до сих пор никому не удалось самосогласованно описать [193]. Подчеркнем еще раз, что в области малых концентраций изотопов согласие теории с экспериментом достаточно хорошее. Этого нельзя сказать о больших концентрациях. Как видно из результатов рис. 18б, в области концентраций $x < 0{,}45$ наблюдается двухмодовый характер LO(Г)-фононов. Это прямо противоречит предсказаниям CPA-модели [42, 194], согласно которой для концентраций $x \sim 0{,}5$ ширина зоны оптических колебаний (W) должна быть меньше сдвига (Δ) частоты поперечного оптического фонона, т.е. $\Delta > W$. Однако расчеты по формулам (86) и (87) дают для кристаллов LiH(LiD) обратное соотношение, т.е. $W > \Delta$. Согласно [49] наблюдаемое расхождение результатов эксперимента и предсказаний теории в рамках CPA-модели [42] связано в первую очередь с сильным потенциалом рассеяния фононов, обусловленным большим изменением масс при замещении водорода дейтерием. В пользу сказанного свидетельствует

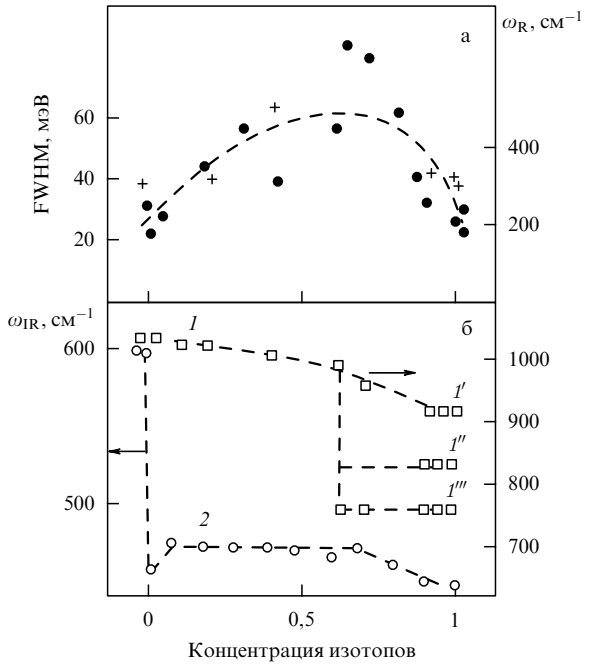

Рис. 18. Зависимость от концентрации изотопов полуширины (а) и частоты (б) оптических фононов в спектрах КРС изотопически-смешанных кристаллов LiH_xD_{1-x}: • — результат работы [55]; + — результаты работы [192] по ИК-спектрам поглощения TO(Г)-фонона в тонких пленках LiH_xD_{1-x}. \

также наблюдение локальной моды в этих системах (см. рис. 12). Таким образом, представленные в настоящем разделе экспериментальные результаты свидетельствуют, во-первых, о сильном потенциале рассеяния прежде всего оптических фононов и, во-вторых, о недостаточности CPA-модели в согласованном описании (см. также [24]) таких результатов.

4.3. Эффекты разупорядочения в спектрах комбинационного рассеяния света изотопически-смешанных кристаллов

Эффекты, связанные с изотопической неупорядоченностью, к настоящему времени наблюдались на фононных состояниях практически во всех полупроводниковых изотопически-смешанных кристаллах, а также в хорошо изученной модельной системе LiH – D (см., например, [7, 141]). Слабое рассеяние фононов, обусловленное изотопической неупорядоченностью, как ясно было показано выше, проявляется в виде сдвига и уширения линий в фононных спектрах КРС. В целом, данные по изотопическому смещению максимума линии рассеяния первого порядка и в алмазе, и в германии в первом приближении могут быть описаны в рамках приближения виртуального кристалла [42]. Однако модель виртуального кристалла не включает любое собственное уширение, вызванное, например, изотопическим разупорядочением кристаллической решетки. Чтобы это учесть, в работах по рассеянию света в алмазе и германии использовалось приближение когерентного потенциала [195–197]. Основная идея метода когерентного потенциала, как хорошо известно [42, 170] состоит во введении некоторой вспомогательной среды с регулярным, т.е. пространственно-периодическим, потенциалом. По определению модели этот потенциал является комплексным, и поэтому комплексную форму имеет и собственная энергия такой среды. Действительная часть собственной энергии описывает частотный сдвиг, а мнимая — уширение линий в спектре фононных состояний изотопически-смешанных кристаллов. Формализм модели когерентного потенциала очень прост и удобен для расчета и не включает в себя подгоночных параметров, поскольку использует плотность фононных состояний из модели виртуального кристалла (VCA) [181, 183]:

$$g_{\mathrm{VCA}}(\omega) = (6N)^{-1} \sum_{\mathbf{q}j} \delta\left(\omega - \omega_{\mathbf{q}j}\right). \qquad (89)$$

Здесь N — число ячеек в нормированном объеме, $\mathbf{q}$ — волновой вектор фонона с частотой $\omega_{\mathbf{q}j}$, j — ветвь фононов. В случае однофононного рассеяния плотность состояний в приближении когерентного потенциала описывается следующим выражением (см. также [195]):

$$g(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} \int_0^\infty g_{\mathrm{VCA}}(\eta)\, \mathrm{d}\eta\, \mathrm{Im}\left[\frac{\eta^2}{\omega^2\left[1 - \tilde{\varepsilon}(\omega) - \eta^2\right]}\right]. \qquad (90)$$

В случае слабого потенциала изотопического рассеяния фононов собственная энергия $\varepsilon(\omega)$, как показано в работе [183], не зависит от $\mathbf{q}$. Именно эта ситуация реализуется для C и Ge. Действительно, если выразим флуктуацию масс $\Delta M/\overline{M}$ ($\overline{M}$ — средняя масса всех изотопов) в форме изменения ширины зоны фононов $\Delta\omega_0 = 12$ см$^{-1}$ при $\mathbf{q} = 0$ и сравним ее с шириной зоны оптических фононов в Ge, равной ~ 100 см$^{-1}$, то увидим, что это изменение очень небольшое. При таких условиях, естественно, локализация оптических фононов в Ge отсутствует и они остаются делокализованными, что и наблюдается в эксперименте. Более того, прямое измерение времени жизни фононов в Ge показывает, что оно при ангармоническом распаде на два порядка меньше, чем время жизни, обусловленное дополнительным рассеянием на изотопах, т.е. $\tau_{\mathrm{anharm}} = \tau_{\mathrm{disord}} \times 10^{-2}$ [175]. Таким образом, вклад в полуширину линии рассеяния света первого порядка в Ge от ангармонизма на два порядка больше, чем вклад от изотопической разупорядоченности кристаллической решетки.

На рисунке 19а сравниваются зависимости $\omega_{\mathrm{LTO}} \sim f(x)$ и $\Delta\omega_{\mathrm{LTO}} \sim f(x)$ в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) первого порядка алмаза, найденных в моделях виртуального кристалла (VCA) и приближении когерентного потенциала (CPA) [183, 198]. Отметим прежде всего хорошее согласие приведенных на рис. 19б результатов с данными Кренко [19] и Ханцавы с сотрудниками [180]. Оба набора данных на рис. 19б показывают нелинейную зависимость (относительно модели виртуального кристалла) обеих функций от концентрации изотопов, которая прекрасно описывается в приближении когерентного потенциала. Хаас с соавторами заключил, что наблюдаемая нелинейная зависимость является прямым следствием дополнительного рассеяния фононов, обусловленного изотопическим разупорядочением кристаллической решетки. Подобная концентрационная нелинейность наблюдалась во многих других параметрах и свойствах сплавов (например, в энергии межзонных переходов в полупроводниковых сплавах [199] и изотопически-смешанных кристаллах

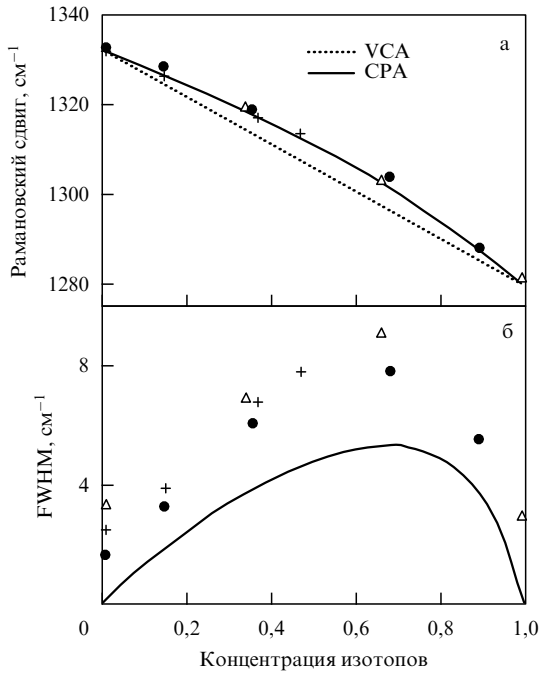

Рис. 19. Зависимость от концентрации изотопов частоты (а) в максимуме линии LTO-фонона в спектрах комбинационного рассеяния света первого порядка в кристаллах алмаза и ее полуширины (б) [198]: пунктирная кривая — приближение виртуального кристалла; сплошная кривая — приближение когерентного потенциала. Экспериментальные данные: Δ — результаты работы [183], • — результаты работы [19], + — результаты работы [198].

[200]). Для алмаза отклонение от линейности в центре концентрации изотопов составляет ~ 5 см$^{-1}$. Указанное значение намного больше экспериментальной ошибки и должно естественно учитываться, если максимум ω_{LTO} используется как измеритель изотопической концентрации (см. подробнее [183]). Измеренная в спектрах КРС первого порядка полуширина (рис. 19б) линии рассеяния ($\Delta\omega$) больше в середине концентраций по сравнению с краевыми точками. Полная аналогия со сказанным наблюдается в случае полуширины линии рассеяния 2LO-фононов в изотопически-смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} (рис. 18а). Максимальное значения полуширины линии рассеяния в обоих случаях наблюдается в области $x = 70\,\%$. Рассчитанная $\Delta\omega$ в модели CPA представляет собой собственный вклад в полуширину линии КРС алмаза, обусловленный изотопической неупорядоченностью кристаллической решетки. Согласно Хаасу и др. [183] наблюдаемая полуширина включает кроме вклада от инструментального разрешения ($\sim 1{,}8$ см$^{-1}$) еще вклад от ангармонизма. Уширение линии, связанное с ангармонизмом, согласно Вангу и др. [201] составляет в алмазе ~ 1 см$^{-1}$ при 300 К. Предполагая, что вклад от ангармонизма не зависит от концентрации изотопов, приходим к выводу, что модель CPA достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные результаты, полученные на алмазе (см. рис. 19).

Детальный расчет формы линии в спектрах КРС полупроводников был выполнен Спайтцером и др. [198]. В этой работе получено количественное согласие с экспериментальными результатами по алмазу и германию. При сравнении полуширин линий рассеяния в спектрах КРС первого порядка алмаза и германия (см. рис. 13) легко видеть, что наблюдаемое уширение линий благодаря изотопическому разупорядочению в алмазе намного превосходит аналогичное уширение в германии. Как известно [141], причина этого состоит в том, что точка $\mathbf{k} = 0$ не является наивысшей на дисперсионной кривой алмаза (рис. 10б), в то время как в случае германия она наивысшая [202]. Смещение максимума с Γ-точки ($\mathbf{k} = 0$) вызывает в области ω_{LTO} гораздо большую плотность состояний по сравнению с обычной, рассчитываемой по формуле

$$N_{\mathrm{d}} \propto \mathrm{Re}\left(\omega_{\mathrm{LTO}} - \omega + \mathrm{i}\left[\frac{\Delta\omega_{\mathrm{LTO}}}{2}\right]\right)^{1/2}$$

(см. подробнее [202]). Плотность состояний в алмазе асимметрична относительно ω_{LTO}, что вызывает асимметрию формы линии рассеяния [198]. Эта асимметрия также приводит к асимметричной концентрационной зависимости полуширины линии рассеяния.

Как уже неоднократно отмечалось, изотопическая разупорядоченность кристаллической решетки снимает запрет с закона сохранения квазиимпульса, тем самым обусловливая вклад в полуширину линии рассеяния других фононов из области максимальной плотности состояний, особенно для ТО-ветвей. Две структуры, наблюдаемые в спектре КРС первого порядка в области 275 и 290 см$^{-1}$, соответствуют максимуму плотности состояний ТО-фононов, которые становятся активными вследствие нарушения закона сохранения квазиимпульса изотопическим разупорядочением кристаллической решетки (рис. 20). Теоретические расчеты наблюдаемых особенностей в целом согласуются с экспериментальными данными (см., однако, [203]). Отмеченный эффект — наблюдение в спектрах КРС дополнительной структуры сравнительно давно наблюдался [204] в изотопически-смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} (рис. 21) и совсем недавно в кристаллах алмаза [198] и α-Sn [177]. Эффекты, вызванные изотопической разупорядоченностью кристаллической решетки в изотопически-смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} подобны описанным выше, но имеются и принципиальные отличия (см. также [55]). В противоположность Ge и C, у которых первый порядок проявляет одномодовый характер, спектры второго порядка кристаллов LiH_xD_{1-x} имеют

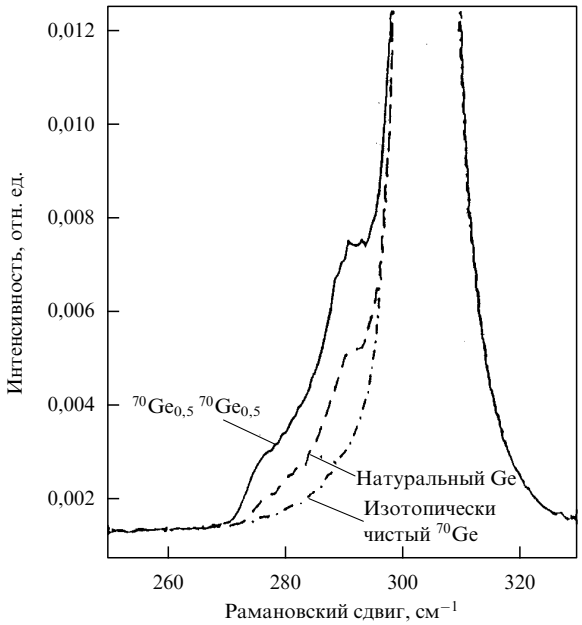

Рис. 20. Линия рассеяния первого порядка Ge в увеличенном масштабе. Ясно виден вклад от других изотопов [175]. \

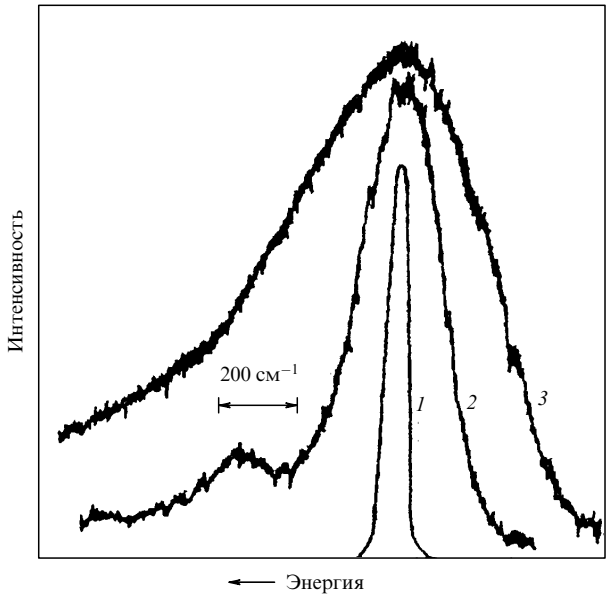

Рис. 21. Зависимость полуширины линии 2LO(Г)-фононов в спектрах КРС чистого кристалла LiH (*2*) и LiH_xD_{1-x} (*3*). Кривая (*1*) — профиль линии возбуждающего света [141].

одно- и двухмодовый характер LO(Г)-фононов, а также содержит вклад локального колебания при малых значениях x. Рисунок 21 демонстрирует зависимость полуширины линии 2LO(Г)-фононов в спектрах рассеяния света от концентрации изотопов. Отчетливо видно существенное возрастание (в 2–4 раза) полуширины линии от концентрации изотопов, равно как наличие и коротковолновой структуры, связываемой уже в работе [204] с возбуждением TO-фононов в изотопически-разупорядоченной кристаллической решетке (см. подробнее [200]).

5. Заключение

В настоящем обзоре представлены результаты экспериментального и теоретического исследования влияния эффектов изотопического замещения и неупорядоченности кристаллической решетки на упругие, тепловые и колебательные свойства полупроводниковых и диэлектрических кристаллов. Ограниченность традиционного подхода к нахождению энергетического спектра неупорядоченных систем, когда можно было выделить упорядоченную часть потенциала и небольшое неупорядоченное возмущение, становится очевидным, поскольку этот подход, прекрасно работающий при слабом рассеянии фононов в изотопически-смешанных кристаллах германия и алмаза, не в состоянии описать среды с сильным потенциалом рассеяния (как, например, в кристаллах LiH_xD_{1-x}), приводящим к локализации LO(Г)-фононов в таких системах. Отсюда следует необходимость развития такого подхода, который привел бы к самосогласованной модели динамики решетки, в рамках которой будет возможно единообразное описание не только локальных (область малых концентраций), но и кристаллических колебаний смешанных кристаллов во всем ряду концентраций компонентов. Необходим также и более последовательный учет ангармонизма, начиная уже, повидимому, с модели изотопического дефекта, поскольку без его учета невозможно описать ни упругие, ни колебательные свойства изотопически-смешанных кристаллов. На наш взгляд, именно последовательный учет ангармонизма позволит развить такую модель динамики решетки, которая дает возможность описать случаи не только слабого, но и сильного рассеяния фононов, обусловленного изотопической неупорядоченностью. Завершая этот краткий раздел, нельзя не напомнить о прикладном аспекте рассматриваемой в обзоре задачи. Широкие возможности изотопической инженерии, как отмечено в кратком обзоре [32], открывают большие перспективы ее приложения в твердотельной и квантовой электронике, материаловедении, при изготовлении материалов памяти современных персональных компьютеров и для развития квантовых компьютеров [205].

Список литературы

1. Soddy F *Nature* **91** 57 (1913)
2. Holleman A F, Wiberg E *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 8th ed. (Berlin: Walter de Gruyter Verlag, 1976); Firestone R B et al. (Eds) *Table of Isotopes* Vol. I, II (New York: Wiley, 1996)
3. Bauche J, Champean R-J *Adv. Atom. Mol. Phys.* **12** 38 (1976)
4. Muller A, in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* (Eds R J H Clark, R E Hester) Vol. 2 (London: Heyden, 1977) p. 161
5. Герцберг Г *Спектры и строение двухатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)
6. Bethe H A, Bacher R F *Rev. Mod. Phys.* **8** 82 (1936)
7. Плеханов В Г *ФТТ* **37** 1380 (1995)
8. Ubbelohde A R *Trans. Faraday Soc.* **32** 525 (1936); Robertson J M, Ubbelohde A R *Proc. R. Soc. London Ser. A* **170** 222 (1939)
9. Коган В С *УФН* **78** 579 (1962)
10. *Laser Applications in Chemistry* (Proc. SPIE, Vol. 669, Ed. D K Evans) (Bellingham, Wash.: The Society, 1986)
11. Pretzel F E et al. *J. Phys. Chem. Solids* **16** 10 (1960)
12. Tyutyunnik O I et al. *J. Cryst. Growth* **68** 741 (1984)
13. Крейнгольд Ф И, Лидер К Ф, Соловьев Л Е *Письма в ЖЭТФ* **23** 679 (1976)
14. Крейнгольд Ф И, Лидер К Ф, Сапега В Ф *ФТТ* **19** 3158 (1977)
15. Крейнгольд Ф И *ФТТ* **27** 2839 (1985)
16. Крейнгольд Ф И *ФТТ* **20** 3138 (1978)
17. Крейнгольд Ф И, Кулинкин Б С *ФТТ* **28** 3164 (1986)
18. Крейнгольд Ф И, Лидер К Ф, Шабаева М Б *ФТТ* **26** 3490 (1984)
19. Chrenko R M *J. Appl. Phys.* **63** 5873 (1988)
20. Collins A T et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 891 (1990)
21. Агекян В Ф и др. *ФТТ* **31** (12) 101 (1989)
22. Itoh K et al. *J. Mater. Res.* **8** 1341 (1993)
23. Pavone P, Baroni S *Solid State Commun.* **90** 295 (1994)
24. Göbel A et al. *Phys. Rev. B* **56** 210 (1997)
25. Serrano J et al. *Phys. Rev. B* **64** 045201 (2001)
26. Takyu K et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **38** L1493 (1999)
27. Garro N et al. *Phys. Rev. B* **54** 4732 (1996)
28. Plekhanov V G, Altukhov V I, in *Proc of the. Intern. Conf. LASERS'82* (McLean, VA: STS Press, 1983) p. 292; Plekhanov G V, in *Proc. of the Intern. Conf. on Advanced Solid-State Lasers, Salt Lake City, UT, USA, March 5–7, 1990* (Washington, DC: Optical Society of America, 1990) p. 132
29. Гинзбург В Л *УФН* **118** 315 (1976); Плеханов В Г *Оптика и спектроск.* **69** 822 (1990)
30. Berezin A A *J. Phys. Chem. Solids* **50** 5 (1989)
31. Haller E E *J. Appl. Phys.* **77** 2857 (1995); Magerle R et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1594 (1995); Kuriyama K, Sakai K, Okada M *Phys. Rev. B* **53** 987 (1996)
32. Плеханов В Г *УФН* **170** 1245 (2000)
33. Лифшиц И М *Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. Избранные труды* (Ред.-сост. М И Каганов, А М Косевич) (М.: Наука, 1987)
34. Марадудин А, Монтролл Э, Вейсс Дж *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении* (М.: Мир, 1965)
35. Dean P *Rev. Mod. Phys.* **44** 127 (1972)
36. Bell R J *Rep. Prog. Phys.* **35** 1315 (1972)
37. Taylor D W, in *Dynamical Properties of Solids* Vol. 2 *Crystalline Solids, Applications* (Eds G K Horton, A A Maradudin) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1975) Ch. 5
38. Barker A S (Jr), Sievers A J *Rev. Mod. Phys.* **47** (Suppl. 2) S1 (1975)
39. Thorpe M F (Ed.) *Excitations in Disordered Systems* (NATO Adv. Study Institutes Series, Ser. B, Vol. 78) (New York: Plenum Press, 1982)
40. Klein M V, in *Dynamical Properties of Solids* Vol. 6 *The Modern Physics of Phonons* (Eds G K Horton, A A Maradudin) (Amsterdam: North-Holland, 1990) Ch. 2
41. Chang I F, Mitra S S *Adv. Phys.* **20** 360 (1971)
42. Elliott R J, Krumhansl J A, Leath P L *Rev. Mod. Phys.* **46** 465 (1974)
43. Taylor D W, in *Excitations in Disordered Systems* (NATO Adv. Study Institutes Series, Ser. B, Vol. 78, Ed. M F Thorpe) (New York: Plenum Press, 1982) p. 182
44. Zimmerman W B *Phys. Rev. B* **5** 4704 (1972)
45. Holloway H et al. *Phys. Rev. B* **44** 7123 (1991)
46. Yamanaka T, Morimoto S, Kanda H *Phys. Rev. B* **49** 9341 (1994)
47. *Аморфные полупроводники* (Под ред. М Бродски) (М.: Мир, 1982)
48. Kirkpatrick S *Rev. Mod. Phys.* **45** 574 (1973)
49. Plekhanov V G *Phys. Rev. B* **51** 8874 (1995)
50. Cowley R A *Adv. Phys.* **12** 421 (1963); Cochran W, Cowley R A, in *Encyclopedia of Physics* (Ed. L Genzel) (Berlin: Springer-Verlag, 1967) p. 59
51. Cochran W *The Dynamics of Atoms in Crystals* (The Structures and Properties of Solids, Vol. 3) (London: Edward Arnold, 1973)
52. Лейбфрид Г, Людвиг В *Теория ангармонических эффектов в кристаллах* (М.: ИЛ, 1963)

53. Рейсленд Дж *Физика фононов* (М.: Мир, 1975)
54. Calder R S et al. *J. Phys. Chem. Solids* **23** 621 (1962)
55. Плеханов В Г *Оптика и спектроск.* **82** 105 (1997)
56. Плеханов В Г *УФН* **167** 577 (1997)
57. Вавилов В С, Гиппиус А А, Конорова Е А *Электронные и оптические процессы в алмазе* (М.: Наука, 1985)
58. Baroni S et al. *Rev. Mod. Phys.* **73** 515 (2001)
59. Жернов А П, Инюшкин А В *УФН* **171** 827 (2001); **172** 573 (2002)
60. Musgrave M J P *Crystal Acoustics*; *Introduction to the Study of Elastic Waves and Vibrations in Crystals* (San Francisco: Holden-Day, 1970)
61. Nye J F *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford: Clarendon Press, 1957)
62. Neighbours J R, Schacher G E *J. Appl. Phys.* **38** 5366 (1967)
63. Gluyas M, Hunter R, James B W *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** 271 (1975)
64. James B W, Kheyrandish H *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 6321 (1982)
65. Борн М, Кунь Х *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958)
66. Hayes W, Loudon R *Scattering of Light by Crystals* (New York: Wiley, 1978)
67. Sandercock J, in *Festkörperprobleme* (Advances in Solid State Physics) (Braunschweig: Vieweg, 1975) p. 183
68. Guinan M W, Cline C F *J. Nonmetals* **1** 11 (1972)
69. Gerlich D, Smith C S *J. Phys. Chem. Solids* **35** 1587 (1974)
70. Willardson R K, Plekhanov V, Weber E *Isotope Effects in Solid State Physics* (Semiconductors and Semimetals, Vol. 68, Ed. V Plekhanov) (New York: Academic Press, 2000)
71. Haussuhl S, Skorzyk W *Z. Kristallogr.* **130** 340 (1969)
72. Лейбфрид Г *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (М.: Физматгиз, 1963)
73. Wilson W D, Johnson R A *Phys. Rev. B* **1** 3510 (1970)
74. Vacher R, Boissier M, Laplaze D *Solid State Commun.* **37** 533 (1981)
75. Herchen H, Cappelli M A *Phys. Rev. B* **43** 11740 (1991)
76. Dyck W *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** 4193 (1981)
77. Debernardi A, Cardona M *Phys. Rev. B* **54** 11305 (1996)
78. Hass K C et al. *Phys. Rev. B* **45** 7171 (1992)
79. Ramdas A K et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 189 (1993)
80. Hurley D C, Gilmore R S, Banholzer W F *J. Appl. Phys.* **76** 7726 (1994)
81. Vogelgesang R et al. *Phys. Rev. B* **54** 3989 (1996)
82. Zouboulis E S et al. *Phys. Rev. B* **57** 2889 (1998)
83. Musgrave M J P, Pople J A *Proc. R. Soc. London Ser. A* **268** 474 (1962)
84. Keating P N *Phys. Rev.* **145** 637 (1966)
85. Martin R M *Phys. Rev. B* **1** 4005 (1970)
86. Holloway H et al. *Phys. Rev. B* **45** 6353 (1992)
87. Mykolajewycz R, Kalnajs J, Smakula A *J. Appl. Phys.* **35** 1773 (1964)
88. Плеханов В Г *ФТТ* **37** 289 (1995)
89. Plekhanov V G *J. Raman Spectrosc.* **32** 631 (2001)
90. Laplaze D, Boisser M, Vacher R *Solid State Commun.* **19** 445 (1976)
91. Laplaze D *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** 3499 (1977)
92. Terras C, Moussin C *CR Acad. Sci. A* **272** 815 (1971)
93. Stephens D R, Lilley E M *J. Appl. Phys.* **39** 177 (1968)
94. Johnston Q, Mitchell A C, Evans L *Acta Crystallogr. A* **31** S241 (1975)
95. Jex H *J. Phys. Chem. Solids* **35** 1221 (1974)
96. Ghosh S, Basu A N, Sengupta S *Phys. Status Solidi B* **103** 595 (1981)
97. Кострюков В Н *ЖФХ* **35** 1759 (1961)
98. Yates B, Wostenholm G H, Bingham J L *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** 1769 (1974)
99. Catalana E, Leider H R *J. Phys. Chem. Solids* **32** 1297 (1971)
100. Laplaze D *Phys. Status Solidi B* **91** 59 (1979)
101. Laplaze D *J. Phys.* (Paris) **3** 105 (1976)
102. Klemens P G, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* Vol. 7 (Eds F Seits, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1958) p. 1
103. Holland M G *Phys. Rev.* **132** 2461 (1963); in *Physics of III–V Compounds* (Semiconductors and Semimetals, Vol. 2, Eds R K Willardson, A C Beer) (New York: Academic Press, 1966) p. 3
104. Touloukian Y S et al. *Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloys* (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 1, Ed. Y S Touloukian) (New York: IFI/Plenum, 1970) p. 108
105. Hellwege K-H, Madelung O (Eds) *Landolt-Börnstein, New Series. Semiconductors, Intrinsic Properties of Group IV Elements, and III–V–VI and I–VII Compounds* Vol. 22, Pt. A (Berlin: Springer, 1987) p. 281
106. Berman R *Z. Phys. Chemie. Neue Fol.* **16** 10 (1958)
107. Peierls R E *Quantum Theory of Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1955)
108. Ziman J M *Models of Disorder* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979)
109. Callaway J *Phys. Rev.* **113** 1046 (1959)
110. Берман Р *Теплопроводность твердых тел* (М.: Мир, 1979)
111. Herring C *Phys. Rev.* **95** 954 (1954)
112. Nelin G, Nilsson G *Phys. Rev. B* **5** 3151 (1972)
113. Olson J R et al. *Phys Rev. B* **47** 14850 (1993)
114. Pomeranchuk I Ya *J. Phys. USSR* **6** 237 (1942); Померанчук И Я *ЖЭТФ* **12** 245 (1942)
115. Geballe T H, Hull G W *Phys. Rev.* **110** 773 (1958)
116. Anthony T R et al. *Phys. Rev. B* **42** 1104 (1990)
117. Banholzer W F, Anthony T R *Thin Solid Films* **212** 1 (1992)
118. Onn D G et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 2806 (1992)
119. Belay K et al. *J. Appl. Phys.* **79** 8336 (1996)
120. Graebner J E et al. *Phys. Rev. B* **50** 3702 (1994)
121. Asen-Palmer M et al. *Phys. Rev. B* **56** 9431 (1997)
122. Жернов А П *ФТТ* **44** 992 (2002)
123. Capinski W S et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 2109 (1997)
124. Capinski W S, Maris H J, Tamura S *Phys. Rev. B* **59** 10105 (1999)
125. Ruf T et al. *Solid State Commun.* **115** 243 (2000)
126. *Физические свойства алмаза.* Справочник (Под ред. Н В Новикова) (Киев: Наукова думка, 1987)
127. Omini M, Sparavigna A *Nuovo Cimento D* **19** 1537 (1997)
128. Жернов А П *ЖЭТФ* **120** 1237 (2001)
129. Muinov M, Kanda H, Stishov S M *Phys. Rev. B* **50** 13860 (1994)
130. Коган В С, Омаров Г Г *ФТТ* **7** 3 (1965)
131. Байков Ю М и др. *ФТТ* **11** 3050 (1969)
132. Smith D K, Leider H R *J. Appl. Crystallogr.* **1** 246 (1968)
133. London G *Z. Phys. Chemie. Neue Fol.* **16** 302 (1958)
134. Anderson J L et al. *J. Phys. Chem. Solids* **31** 613 (1970)
135. Ruffa A R *Phys. Rev. B* **27** 1321 (1983)
136. Tyutyunnik V I *Phys. Status Solidi B* **172** 539 (1992)
137. Tyutyunnik V I *Phys. Status Solidi B* **181** 373 (1994)
138. Мельникова Т И *ФТТ* **22** 588 (1980)
139. Шпильрайн Э Э, Якимович К А, Мельникова Т И *Теплофизические свойства гидрида, дейтерида и тритида лития и их растворов с литием* (М.: Энергоатомиздат, 1983)
140. Berezin A A, Ibrahim A M *Mater. Chem. Phys.* **19** 407 (1988)
141. Plekhanov V G *Mater. Sci. Eng. R.* **35** 139 (2001)
142. Plekhanov V G, Plekhanov N V *Phys. Lett. A* **313** 231 (2003)
143. Buschert R C et al. *Phys. Rev. B* **38** 5219 (1988)
144. Noya J C, Herrero C P, Ramírez R *Phys. Rev. B* **56** 237 (1997)
145. Kazimirov A, Zegenhagen J, Cardona M *Science* **282** 930 (1998)
146. Herrero C P *Solid State Commun.* **110** 243 (1999)
147. Banholzer W, Anthony T R, Gilmore R, in *New Diamond Science and Technology: Proc. of the 2nd Intern. Conf., Washington, DC, USA, Sept. 23–27, 1990* (MRS Conf. Proc., Eds R Messier et al.) (Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society, 1991) p. 857
148. Von Dreele R B, Morgan J G, Stishov S M *ЖЭТФ* **114** 2182 (1998); Стишов С М *УФН* **171** 299 (2001)
149. Кривоглаз М А *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами* (М.: Наука, 1967)
150. Dolling G, in *Dynamical Properties of Solids* Vol. 1 *Crystalline Solids, Fundamentals* (Eds G K Horton, A A Maradudin) (Amsterdam: North-Holland, 1974) p. 541
151. Zemlianov M G et al., in *Inelastic Scattering in Neutrons: Proc. Symp., Bombay, India, 1964* Vol. 2 (Vienna: IAEA, 1965) p. 431
152. Verble J L, Warren J L, Yarnell J L *Phys. Rev.* **168** 980 (1968)
153. Пилипенко Г И, Тютюнник О И, Гаврилов Ф Ф *ЖПС* **42** 657 (1985)
154. Warren J L et al. *Phys. Rev.* **158** 805 (1967)
155. Dolling G, Woods A D B, in *Thermal Neutron Scattering* (Ed. P A Egelstaff) (London: Academic Press, 1965) p. 193

156. Nilsson G, Nelin G *Phys. Rev. B* **3** 364 (1971)
157. Tubino R, Piseri L, Zerbi G *J. Chem. Phys.* **56** 1022 (1972)
158. Bilz H, Kress W *Phonon Dispersion Relations in Insulators* (Springer Ser. in Solid-State Sci., Vol. 10) (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
159. Schwoerer-Böhning M, Macrander A T, Arms D A *Phys. Rev. Lett.* **80** 5572 (1998)
160. Windl W et al. *Phys. Rev. B* **48** 3164 (1993)
161. Kulda J et al. *Solid State Commun.* **99** 799 (1996)
162. Pavone P et al. *Phys. Rev. B* **48** 3156 (1993)
163. Андреев А Ф *УФН* **118** 251 (1976)
164. Lifshitz I M *Nuovo Cimento Suppl.* **3** 716 (1956)
165. Lifshitz I M, Kosevich A M *Rep. Prog. Phys.* **29** 217 (1966)
166. Jaswal S S, Wolfram G, Sharma T P *J. Phys. Chem. Solids* **35** 571 (1974)
167. Anderson A, Lüty F *Phys. Rev. B* **28** 3415 (1983)
168. Plekhanov V G *Solid State Commun.* **76** 51 (1990)
169. Jaswal S S, Sharma T P, Wolfram G *Solid State Commun.* **11** 1151 (1972)
170. Elliott R J, Taylor D W *Proc. R. Soc. London Ser. A* **296** 161 (1967)
171. Jaswal S S, Hardy J R *Phys. Rev.* **171** 1090 (1968)
172. Ho A C, Ph.D. Thesis (Tempe, AZ: Arizona State Univ., 1996)
173. Nordheim L *Ann. Phys.* (Leipzig) **9** 641 (1931)
174. Pant M M, Joshi S K *Phys. Rev.* **184** 635 (1969)
175. Cardona M et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **5** A61 (1993); Fuchs H D et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1715 (1993)
176. Zhang J M et al. *Phys. Rev. B* **57** 1348 (1998)
177. Wang D T et al. *Phys. Rev. B* **56** 13167 (1997)
178. Lax M, Burstein E *Phys. Rev.* **97** 39 (1955)
179. Zhang J M et al. *Phys. Rev. B* **57** 9716 (1998)
180. Hanzawa H et al. *Phys. Rev. B* **54** 3793 (1996)
181. Cardona M, in *Festkörperprobleme* (Advances in Solid State Physics, Vol. 34, Ed. R Helbig) (Braunschweig: Vieweg, 1994) p. 34; Widulle F et al. *Physica B* **263** 381 (1999)
182. Göbel A et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 2591 (1996)
183. Hass K C et al. *Phys. Rev. B* **44** 12046 (1991)
184. Solin S A, Ramdas A K *Phys. Rev. B* **1** 1687 (1970)
185. Fuchs H D et al. *Phys. Rev. B* **43** 4835 (1991)
186. Fuchs H D et al. *Solid State Commun.* **82** 225 (1992)
187. Tyutyunnik V I, Tyutyunnik O I *Phys. Status Solidi B* **162** 597 (1990)
188. Плеханов В Г *Оптика и спектроск.* **76** 65 (1994)
189. Ipatova I P, in *Optical Properties of Mixed Crystals* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 23, Eds R J Elliott, I P Ipatova) Ch. 1 (Amsterdam: North-Holland, 1988) p. 1
190. Плеханов В Г *Оптика и спектроск.* **75** 51 (1993)
191. Плеханов В Г *Письма в ЖТФ* **14** 303 (1988)
192. Montgomery D J, Hardy J R, in *Lattice Dynamics: Proc. of the Intern. Conf., Copenhagen, Denmark, Aug. 5–9, 1963* (Suppl. to the J. Phys. Chem. Solids, Suppl. 1, Ed. R F Wallis) (Oxford: Pergamon Press, 1965) p. 491
193. Behera S N, Tripathi R S *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** 4452 (1974)
194. Elliott R J, Leath P L, in *Dynamical Properties of Solids* Vol. 2 *Crystalline Solids, Applications* (Eds G K Horton, A A Maradudin) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1975) p. 385
195. Taylor D W *Phys. Rev.* **156** 1017 (1967)
196. Ehrenreich H, Schwartz L M "The Electronic Structure of Alloys", in *Solid State Physics* Vol. 31 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1976) p. 149
197. Taylor D W, in *Optical Properties of Mixed Crystals* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 23, Eds R J Elliott, I P Ipatova) Ch. 2 (Amsterdam: North-Holland, 1988) p. 35
198. Spitzer J et al. *Solid State Commun.* **88** 509 (1993)
199. Efros A L, Raikh M E, in *Optical Properties of Mixed Crystals* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 23, Eds R J Elliott, I P Ipatova) Ch. 5 (Amsterdam: North-Holland, 1988) p. 135
200. Plekhanov V G *Prog. Solid State Chem.* **29** 71 (2001)
201. Wang C Z, Chang C T, Ho K M *Solid State Commun.* **76** 483 (1990)
202. Cardona M *Phys. Status Solidi B* **220** 5 (2000)
203. Göbel A et al. *Phys. Rev. B* **58** 10510 (1998)
204. Plekhanov V G, Altukhov V I *J. Raman Spectrosc.* **16** 358 (1985)
205. Nielsen M A, Chuang I L *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000)

Isotopic effects in lattice dynamics

V.G. Plekhanov
Institute for Computer Engineering and Science
Erika str. 7a, 10416 Tallinn, Estonia
Tel. (10-372) 648-77 73
E-mail: vgplekhanov@hotmail.com

The large number of available stable isotopes and well developed isotope separation technology have enabled the isotopic composition controlled growth of the crystals of C, LiH, ZnO, CuCl, CuBr, Cu_2O, CdS, α-Sn, Ge, Si, etc. to be realized. Experimental and theoretical studies provide evidence that the isotopic effect has an influence on the thermal, elastic, and vibrational properties of crystals. In this paper it is shown that in Ge and C crystals weak phonon scattering is present and that in LiH, the scattering potential changes are so strong that they lead to experimentally observable phonon localization. It is emphasized that a systematic description of isotopic effects requires that anharmonicity be taken into account.

PACS numbers: 62.20.De, 63.20.Pw, **63.50. + x**

Bibliography — 205 references

Received 15 December 2002, revised 19 March 2003