

**БЕСПОРЯДОК И ПОРЯДОК
В ДЛИННОВОЛНОВОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АКУСТИКЕ (I):
ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, ПРОВОДНИКИ**

М.Б. Гитис

(Кишиневский политехнический институт им. С.Лазо)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общее введение	43
2. Акустические эффекты в средах с локальным нарушением кристаллического порядка	50
2.1. Проявление локального беспорядка в кристаллических диэлектриках. 2.2. Проявление локального беспорядка в кристаллических полупроводниках. 2.3. Проявление локального беспорядка в кристаллических проводниках. 2.4. Проявление беспорядка в суперионных проводниках	
Список литературы	107

1. Общее введение

В соответствии с [1] в русском языке слово "порядок" несет различную смысловую нагрузку. Во-первых, оно означает совокупность предметов, стоящих рядом, "не враскид, а один за другим". Во-вторых, под ним понимают "устройство, образ расположения, способ размещения" и т.д. И, в-третьих, слово порядок отражает "последовательность в деле, заранее обдуманый ход действий". Такое многообразие смысловых значений слова "порядок" нашло отражение и в физике.

Однако эти определения не дают ключа к измерению порядка. В качестве меры порядка может выступать степень отклонения от порядка, т.е. величина беспорядка. Для введения понятия физического беспорядка наиболее подходящим оказывается третье определение порядка, основанное на возможности использования детерминированных алгоритмов. Тогда уменьшение порядка может трактоваться как необходимость привлечения вероятностных представлений; простейший пример: координата локализаций примесного атома определяется потенциальным рельефом ячейки и свойствами примеси, а беспорядок проявляется в неопределенности номера ячейки. По источникам возникновения беспорядок можно подразделить на "естественный" и "искусственный". К естественному будем относить беспорядок, создаваемый тепловым движением. На-

пример, в качестве носителей беспорядка в кристаллах выступают термические точечные дефекты — краудины, междоузельные атомы, вакансии и т.д. Пока количество этих носителей точечного беспорядка мало по сравнению с общим числом атомов, их можно рассматривать как "примесь" беспорядка в порядке, что дает математическую основу для описания их проявлений. Как показывает эксперимент, на протяжении всего температурного диапазона существования кристалла термическая "примесь" беспорядка в порядке оказывается малой, что обеспечивает сохранение понятий ближнего и дальнего порядков в кристаллическом смысле и использование структуры кристалла как нулевого приближения (исключение, возможно, составляет температурный интервал, непосредственно примыкающий к температуре плавления T_m). Аналогичным образом может быть описан и исследован искусственный беспорядок, создаваемый, например, введением примесей в кристалл. Акустические измерения, по крайней мере в принципе, позволяют, создав необходимые экспериментальные условия, разделить эти вклады и количественно оценить порядок.

При описании процессов, связанных с оценками и использованием порядка или беспорядка, возможен и обратный подход, в котором в качестве нулевого приближения выступает идеальный беспорядок. Если попытаться, отталкиваясь от газового беспорядка, рассмотреть жидкость, то определенная упорядоченность сразу же возникает из-за резкого уменьшения по сравнению с газом свободного объема и в структуре появляются признаки ближнего порядка: пропадает равновероятность в пространственном расположении атомов, появляется предпочтительное число соседей — координационное число и т.д. Такое геометрическое упорядочение является основным в плотноупакованных металлических расплавах и очень существенным в расплавах полуметаллов и полупроводников, которые в основном и будут рассматриваться ниже.

Общее теоретическое описание взаимоотношений порядка и беспорядка, пригодное для сред с дальним и ближним порядками, предпринимались неоднократно (см., например, обзор [2]), однако четкие рецепты отсутствуют и сейчас.

Экспериментальные методы исследования беспорядка в порядке и проявлений порядка (в приведенных выше смыслах) в беспорядке обычно подразделяют на прямые и косвенные. Прямыми считаются методы, основанные на исследовании характеристик рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения изучаемой пространственной структурой, а косвенными — методы, основанные на изучении так называемых структурно-чувствительных макроскопических свойств в сочетании с поиском корреляций между особенностями в зависимости этих свойств от внешних факторов и структурным строением веществ.

Различие между прямыми и косвенными методами с точки зрения объема извлекаемой информации о проявлении порядка или беспорядка в неупорядоченных средах достаточно условное. Известно, что экспериментально определенные зависимости интенсивности излучения от угла θ и энергии E могут быть трансформированы в статический $S(\mathbf{k})$ и динамический $S(\mathbf{k}, E)$ структурные факторы, которые связаны со статической $g(r)$ и динамической $G(\mathbf{r}, t)$ парными

коррелятивными функциями соотношениями (см., например, [3])

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int (G(\mathbf{r}, t) - \rho) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t) d\mathbf{r} dt, \quad (2)$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, ρ — плотность, ω — круговая частота, $k = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$; λ — длина волны. Именно формулы (1) и (2) дают основание называть методы, основанные на рассеянии, прямыми в изучении структуры. Однако при выводе формул (1) и (2) использован ряд предположений, заведомо нарушаемых в эксперименте [3]: отсутствие многократного рассеяния, поглощения энергии, контейнера и окон и т.д., т.е., как отмечается в [3], эти условия выполняются, когда "нет образца". Дополнительные проблемы возникают при оценках $S(\mathbf{k})$ и $S(\mathbf{k}, \omega)$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$, но не равном 0, хотя именно эта область $\mathbf{k}$ отражает специфику ближнего порядка. Предельное значение $S(0)$ может быть получено из косвенных измерений на основании термодинамического соотношения

$$S(0) = k_B T \rho N_A / MK, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, а K — объемный модуль упругости, T — температура, N_A — число Авогадро, M — грамм-атомный вес, а промежуточные $S(\mathbf{k})$ определяются с большой погрешностью.

Использование методов молекулярной динамики как дополнение дифракционных экспериментов позволило существенно улучшить ситуацию, однако в сложно упакованных неупорядоченных средах однозначные заключения сделать не удастся и сейчас. Подробно этот вопрос рассматривался в [3] на примере жидкой серы, структура которой на основании дифракционных данных может состоять из колец S_8 , но не исключено, что и из S_6 .

Аналогичные проблемы возникают при расшифровке данных дифракционных экспериментов практически во всех веществах, в которых плавление сопровождается изменением структуры; это полуметаллы (Bi, Sb), полупроводники (Ge, Si и др.), так как дифракционные максимумы в этих расплавах имеют тонкую структуру, которую весьма трудно трактовать однозначно. В частности, широкое распространение к настоящему времени снова получила гипотеза о кластерном строении такого расплава, т.е. о том, что в расплавах имеются области, плавающие в плотноупакованной матрице [4], сохраняющие твердотельный порядок. На этом пути А.Р. Регель и В.М. Глазов [5, 6] объясняют особенности в температурном поведении электропроводности и вязкости в жидких полупроводниках вблизи плавления. Автор использовал в [7] такой подход для объяснения температурных зависимостей скорости звука в расплавах полуметаллов и полупроводников. Ю.М. Мишин и И.М. Разумовский [8] предложили кластерную модель порядка распространить на все расплавы и построили на базе такого подхода теорию плавления и предплавления, хотя сама модель при ее распространении на все расплавы теряет экспериментальное обоснование. Дополнительные аргументы в пользу кластеров приведены в [9].

Вместе с тем имеется ряд результатов, не вписывающихся в кластерную

модель порядка в беспорядке. Так, в [10] рентгеновским дифракционным методом исследовалось жидкое олово в интервале температур от 300 до 1700 °С. Оказалось, что при изменении температуры остается практически неизменным положение первого дифракционного максимума, т.е. в пределах погрешности эксперимента не увеличивается наиболее вероятное расстояние между соседними атомами и не изменяется среднеквадратичное расстояние. Хотя второй максимум радиальной функции распределения и более размытый по сравнению с первым, по мнению авторов, второе преимущественное расстояние между атомами также не изменяется.

Прямые измерения относительного изменения макроскопического объема при нагревании от 300 до 1700 °С дают значению 14,6 %, что соответствует изменениям межатомных расстояний в 4,7 %, что намного больше погрешностей определения межатомных расстояний из дифракционных экспериментов.

Аналогичные результаты получены и для металлизирующегося при плавлении теллура, у которого [11] в интервале температур 773—1073 К с погрешностью $\pm 0,02 \text{ \AA}$ не обнаружено изменений местоположений первого и второго максимумов $g(r)$, хотя измерения плотности в функции от температуры указывают на ее сложный характер: вблизи температуры плавления наблюдается небольшое увеличение плотности и после достижения пологого максимума она уменьшается практически линейно. В духе кластерных моделей тепловое движение реализуется по твердотельному (колебательному) типу (в самих кластерах) и трансляционному (диффузионному) типу между кластерами, так как кластеры представляют собой структуры, содержащие до сотен атомов, организованных по типу соответствующих кристаллов. Значит, интенсификация теплового движения в кластере должна сопровождаться по типу твердых тел ростом межатомных расстояний. Кроме того, как следует из расчетов Тёрнера (см. [12]), представления об организации порядка в неупорядоченных структурах в виде "осколков" кристаллов приводят к аномально большим значениям структурных факторов, связанных с корреляциями флуктуаций концентрация — концентрация, а в [2] отмечается, что при таком подходе возникает проблема учета свойств "особых" атомов, располагающихся на поверхности кластеров. Также не удастся избежать модельных представлений при попытках получения сведений о характере теплового движения атомов из результатов прямых измерений, исследуя поведение парной автокорреляционной функции, которую можно выделить из динамической коррелятивной функции $G(\mathbf{r}, t)$ [12].

Эти проблемы обсуждаются в [13], где отмечается, что длинновременная асимптотика для скоростной автокорреляционной функции вида $t^{-3/2}$, характерная для диффузионного размывания корреляций, находит корректное экспериментальное подтверждение только в жидком натрии (t — время наблюдения). В других экспериментах однозначную интерполяризацию $S(\mathbf{k}, \omega)$ от $\mathbf{k}=0$ к $\mathbf{k}$, соответствующим экспериментам, произвести затруднительно и трудно подтвердить асимптотику $t^{-3/2}$. Для промежуточных значений t из дифракционных экспериментов еще труднее сделать заключение о характере теплового

движения в структурно неупорядоченных средах. Дифракционные эксперименты позволяют лишь надежно утверждать, что в высокотемпературных неупорядоченных средах (расплавах элементарных веществ) для малых времен наблюдения за частицей характерен колебательный характер ее движения, а для $t \rightarrow \infty$ — диффузионный. Формы сосуществования обеих форм движения, их взаимные переходы в настоящее время из экспериментов извлечь не удастся, что порождает большое число модельных подходов (см. обзоры [5, 6]).

Так, В.Г. Барьяхтар и др. [10] свои экспериментальные результаты по независимости средних межатомных расстояний от температуры интерпретируют в рамках дырочной модели жидкости, предложенной Я.И. Френкелем [14], хотя известно [5, 6] большое число экспериментальных факторов, не вписывающихся в эту модель.

При использовании косвенных методов измерения параметров порядка и беспорядка нахождение их численных значений, разумеется, также связано с использованием модельных представлений. Однако сравнительная простота и высокая точность экспериментов позволяет надежно фиксировать факт изменения параметров порядка при изменяющихся внешних условиях, а также находить вклад этих изменений в те или другие макроскопические свойства. Сопоставление результатов косвенных измерений с прямыми дает возможность для более надежных заключений об изменениях в структуре исследуемых сред. Кроме того, поскольку при косвенных измерениях находятся численные значения макроскопических величин, открывается возможность использования точных термодинамических соотношений для проверки модельных представлений порядка или беспорядка.

Ниже будут описаны результаты косвенных акустических методов исследования равновесных и неравновесных свойств частично и полностью неупорядоченных сред. В качестве информативных параметров будут использоваться модули упругости c_{ij} и объемный модуль K , с одной стороны, и коэффициент поглощения звука α , с другой, в функции от внешних условий (температуры, частоты колебаний, давления и т.д.).

Принципиально связь между порядком и объемной сжимаемостью устанавливается статистической термодинамикой [15]:

$$K^{-1} = \frac{M}{k_B T \rho N_A} \left[1 + \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr \right]. \quad (4)$$

Соотношение (4), хотя и является строгим, мало что дает для конкретных расчетов, так как для выявления характерных черт ближнего порядка в сжимаемости нужно очень точное знание $g(r)$, которое дифракционные эксперименты не обеспечивают.

Поэтому большую информацию можно извлечь из сравнения экспериментально найденных зависимостей $c_{ij}(T)$ и $K(T)$ с рассчитанными теоретически для различных моделей беспорядка, а также из сопоставления поведения этих величин с результатами исследования других структурно чувствительных ха-

рактистических. На таком пути удастся зафиксировать достаточно тонкие изменения во взаимоотношениях порядка и беспорядка, особенно в топологически неупорядоченных средах. В кристаллах же такие измерения оказываются менее информативными, так как вклад нарастающего термического беспорядка маскируется ростом ангармонизма колебаний.

Кроме того, при сравнении изменения упругих модулей при переходах кристалл — расплав, аморфное тело — расплав в веществах, не изменяющих тип взаимодействия, удастся выделить вклады в первом случае от потери дальнего порядка, а во втором — от включения интенсивного трансляционного движения.

Что касается кинетики различных процессов в неупорядоченных средах, то она находит наиболее отчетливое отражение в коэффициенте поглощения звука α . Проблема обычно состоит в выборе оптимальных условий эксперимента для выделения вкладов тех или других процессов в результаты измерений и вычисления α в рамках различных моделей беспорядка.

В длинноволновом пределе акустическому описанию подлежат не отдельные локальные проявления беспорядка, а параметры беспорядка, усредненные по объему, содержащему либо большое число структурных единиц беспорядка (когда последние можно выделить), либо просто большое число атомов.

Другое важное ограничение круга вопросов, рассматриваемых в настоящем обзоре и далее в [15а], связано с диапазоном температур. Высокотемпературность будет использоваться в смысле игнорирования любых квантовых эффектов, присущих неупорядоченным средам, в частности различных модификаций двухуровневых моделей, эффективно используемых для описания аномалий при низких температурах.

Ограничением температурного диапазона сверху будет являться сохранение конденсированного состояния вещества (без критических явлений).

Как уже отмечалось, возможность использования при описании беспорядка в кристаллах в качестве нулевого приближения кристаллического порядка позволяет произвести достаточно последовательное теоретическое описание процессов.

В случае жидкого состояния (топологический беспорядок; см. [15а]) при описании главное внимание будет уделено результатам экспериментов при варьировании различных факторов, а сравнение теоретических представлений с экспериментом в силу изложенного носит в основном качественный характер.

При широком разнообразии ситуаций эффективным способом описания является термодинамическое описание в духе релаксационных подходов, развитых для жидкостей и газов Мантельштамом, Леонтовичем и Кнезером и в дальнейшем расширенных целым рядом авторов (см., например, [16]). Если ввести для описания неравновесных состояний локально-равновесные распределения Гиббса [17], то в гидродинамическом приближении можно одновременно учесть и процессы переноса, и дополнительную (к обычным термодинамическим переменным, например температуре T и деформации u_{ik}) переменную ξ ,

характеризующую внутреннее состояние системы, т.е. учитывающую конкретную физическую модель беспорядка. Основой для такого рассмотрения является предположение о том, что данная система состоит из нескольких подсистем, в которых стремление к равновесию происходит в два этапа — сначала устанавливается частичное равновесие в подсистемах, а уже потом полное статистическое равновесие.

Система, описывающая релаксационный процесс, включает в себя разложение в ряд по возмущениям какого-нибудь термодинамического потенциала, например свободной энергии F для единицы объема $\tilde{V}$, уравнений локального баланса энтропии, релаксации, а также условие локального равновесия.

Запишем разложение свободной энергии в ряд по возмущениям, создаваемым распространяющейся упругой волной с учетом внутреннего параметра в форме, удобной для использования как в твердых телах, так и в жидкостях [18]. В изотропном случае имеем

$$\begin{aligned} F = F_0 + \frac{K}{2} u_{ll}^2 + G(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll})^2 - \\ - K \beta_T u_{ll} \delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_0 \delta T^2 + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_r \partial T} \right)_0 \delta T \delta \xi_r + \\ + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial u_{ik} \partial \xi_r} \right)_0 u_{ik} \delta \xi_r + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_r^2} \right)_0 \delta \xi_r^2 + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

а в анизотропном нужно заменить в (5) второе и третье слагаемые на

$$\frac{1}{2} \lambda_{ik,mn} u_{ik} u_{mn} - \lambda_{ik,mn} \beta_{mn} \delta T u_{ik};$$

здесь индекс 0 означает, что соответствующее значение относится к невозмущенному упругой волной состоянию; G — модуль сдвига, δ_{ik} — дельта-символ Кронекера, β_T — коэффициент объемного расширения, ξ_r — внутренний параметр r -й подсистемы.

Все члены разложения, за исключением слагаемых, содержащих внутренние параметры, соответствуют разложению свободной энергии из [19].

Уравнение локального баланса энтропии имеет вид [17]

$$\frac{\partial S_\rho}{\partial t} - \frac{\partial j_{S_i}}{\partial x_i} = \sigma_{\text{out}}^S + \sigma_{\text{in}}^S, \quad (6)$$

где S_ρ — плотность энтропии, j_s — плотность потока энтропии, σ_{out}^S и σ_{in}^S — плотность внешних и внутренних источников производства энтропии, x_i — декартовы координаты.

Что касается скорости изменения во времени внутренних параметров ξ_r , то принимается, что скорость стремления внутреннего параметра к равновесию пропорциональна отклонению:

$$\frac{d}{dt} \xi_r = -\frac{1}{\tau_r} (\delta \xi_r - \delta \xi_r^e); \quad (7)$$

здесь $\delta \xi_r$ — мгновенное отклонение внутреннего параметра ξ_r от своего значе-

ния в отсутствие возмущения ξ_r^0 , ξ_r^e — новое равновесное значение внутреннего параметра в присутствии волны. Если возмущение представляет собой плоскую гармоническую волну частоты ω , то в пренебрежении процессами переноса коэффициент поглощения звука α и изменение скорости звука Δs из-за процессов релаксации равны [18]

$$\alpha_r = \frac{L_r}{2\tilde{V}\rho s^3 C_{\tilde{V}_r}^* C_{\tilde{V}_r}^* (\partial^2 F / \partial \xi_r^2)_0} \frac{\omega^2 \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}, \quad (8)$$

$$\Delta s = - \frac{L_r}{2V\rho s C_{\tilde{V}_r}^* C_{\tilde{V}_r}^* (\partial^2 F / \partial \xi_r^2)_0} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_r^2},$$

где

$$L_r \equiv \left[K\beta_T T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_r \partial T} \right)_0 \delta_{ik} - C_{\tilde{V}_r} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_r \partial u_{ik}} \right)_0 \right]^2,$$

$$C_{\tilde{V}_r}^* = C_{\tilde{V}_r} + T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_r \partial T} \right)_0^2 \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_r^2} \right)_0 \right]^{-1}, \quad \tau_r = \tau'_r \frac{C_{\tilde{V}_r}^*}{C_{\tilde{V}_r}}, \quad (9)$$

$$\alpha = \sum_r \alpha_r;$$

здесь $C_{\tilde{V}}$ — теплоемкости единицы объема при постоянном объеме $\tilde{V}$, s — скорость звука для продольной ($i = k$) или сдвиговой ($i \neq k$) волн. В анизотропном случае в скобках в первом слагаемом нужно заменить $K\beta_T$ на $\lambda_{ik,mn} \beta_{mn}$.

2. Акустические эффекты в средах с локальным нарушением кристаллического порядка

В качестве локализованной "примеси" беспорядка к кристаллическому порядку выступают любые виды дефектов — точечные, линейные (дислокации), а также объемные, т.е. их скопления (флуктуации концентрации). Распространяющаяся упругая волна взаимодействует с дефектами, в результате чего она затухает по мере продвижения и изменяет скорость распространения. Эти изменения в параметрах упругой волны и дают возможность экспериментально исследовать акустическими методами проявление беспорядка в кристаллах. Все многообразие локальных проявлений беспорядка в акустических свойствах можно разбить на две большие группы — непосредственные и опосредованные механизмы взаимодействия упругой волны с дефектами.

К первому мы будем относить взаимодействия, в результате которых изменяются индивидуальные характеристики дефектов. Так, деформации в упругой волне вызывают перемещение примесных атомов внутри кристаллической ячейки или колебательное движение дислокаций, деформации и изменение температуры в волне модулируют вероятность рождения и уничтожения точечных термофлуктуационных дефектов и т.д.

Опосредованными будем называть механизмы, в которых упругая волна взаимодействует не с самими локальными проявлениями беспорядка, а с коллективными возбуждениями, фононами, электронами и т.д., существующими и в идеальном (в смысле упорядочения) кристалле. Роль же беспорядка сводится к изменению параметров этого взаимодействия.

Рассмотрение обоих типов механизмов проявления беспорядка в идеальных кристаллах составляет заметную часть физики реальных кристаллов, и некоторые из них уже неоднократно рассматривались в обзорах и монографиях [20—24]. По этой причине мы не будем подробно рассматривать проявления целого ряда важных механизмов, таких, как например, дислокационный или доменный, а ограничимся при необходимости только оценками этих вкладов в высокотемпературной области при описании результатов конкретных экспериментов.

Ниже будут обсуждены наиболее универсальные механизмы проявления локального беспорядка, сохраняющие свою роль в широкой области температур или проявляющиеся при высоких температурах, с целью обсуждения возможностей их использования для количественных оценок локального беспорядка.

2.1. Проявление локального беспорядка в кристаллических диэлектриках.

2.1.1. Наиболее универсальным механизмом взаимодействия упругих волн с идеальными кристаллами вообще и диэлектрическими в частности является *взаимодействие с тепловыми колебаниями атомов решетки*. Когда длина упругой волны много больше длин волн коллективных колебаний, ее можно рассматривать как классическое поле, которое вызывает отклонение функции распределения фононов от ее равновесного значения. Установление новой функции распределения происходит благодаря фононным столкновениям и не совпадает по фазе с деформацией в волне. В результате возникает поглощение энергии упругой волны, впервые рассмотренное А.И. Ахиезером [25].

В противоположном предельном случае упругую волну нужно рассматривать не как классическое поле, а как поток искусственных фононов, и поглощение звука определяется трехфононными процессами, регулируемые определенными правилами отбора, — механизм Ландау — Румера [26].

В длинноволновом пределе наличие локального беспорядка в виде примесных атомов без внутренних степеней свободы приводит к тому, что кроме фонон-фононных столкновений с частотой $\Gamma_{ph,ph}$ на время установления новой равновесной функции распределения фононов влияют фонон-примесные столкновения с частотой $\Gamma_{ph,i}$ [27, 28].

Рассматриваемый механизм влияния локального беспорядка на акустические свойства кристаллов является типичным примером опосредованного вклада беспорядка, так как прямого взаимодействия упругих волн с точечными дефектами в системе нет. Отметим также, что возникновение локального беспорядка, особенно при его больших концентрациях c , приводит и к изменению

усредненных свойств кристалла (плотности, упругих модулей), но эти изменения, как правило, практически не влияют на особенности взаимодействия упругих волн с тепловыми колебаниями решетки и могут быть описаны в рамках модели эффективной среды [29]. Отметим также, что возникающие квазилокальные колебания за счет точечных дефектов для рассматриваемых процессов обычно оказываются несущественными, так как в реальных экспериментальных ситуациях массы и силовые постоянные дефектов и элементарной ячейки исходной решетки не сильно отличаются, что приводит к тому, что частоты локальных колебаний мало отличаются от дебаевских [30].

Влияние локального беспорядка на ахизеровское поглощение звука наиболее отчетливо проявляется на чисто сдвиговых волнах, так как в этом случае упругая деформация $u_{ik}(\mathbf{r}, t)$ изменяет только частоту фонона $f_{ph}(\mathbf{k}_{ph}, \mathbf{r}, t)$ по сравнению с невозмущенной $f_{ph}^0(\mathbf{k})$ [25]:

$$f_{ph}(\mathbf{k}_{ph}, \mathbf{r}, t) = f_{ph}^0(k_{ph})(1 + \Lambda_{ik}^{ph} u_{ik}(\mathbf{r}, t)), \quad (10)$$

а установление новой функции распределения происходит благодаря нормальным процессам в фононной подсистеме и рэлеевскому рассеянию фононов на примесях [27, 28] (Λ_{ik}^{ph} — (решенный) деформационный потенциал, k_{ph} — волновой вектор фонона, а индексы, характеризующие фотонную ветвь, опущены).

Если выполняется условие $\Gamma_{ph,i} \gg \Gamma_{ph,ph}$, то характерное время установления равновесия фононной функции распределения контролируется только $\Gamma_{ph,i}$ [28]:

$$\Gamma_{ph,i}(k_{ph}) = \left(\frac{\Delta m_{cell}}{m_{cell}} \right)^2 c(1-c)sa^3 k_{ph}^4; \quad (11)$$

здесь m_{cell} — масса элементарной ячейки решетки, Δm_{cell} — изменение массы ячейки за счет введения точечного дефекта, a — постоянная решетки, имеющая смысл радиуса корреляции локального беспорядка при единичных независимых рассеивателях. Оказалось [27], что наибольший вклад в коэффициент поглощения звука α_{ph} дают не тепловые фононы, как в кристаллах без локального беспорядка [25], а длинноволновые, для которых $\Gamma_{ph,i}(k_{ph}) \approx \omega$ (ω — частота звука):

$$\alpha'_{ph} = \frac{k_B T}{m_{cell} s^3} \frac{\omega}{(\Delta m_{cell}/m_{cell})^2 c(1-c)^{3/4}} \left(\frac{\hbar \omega}{T_D} \right)^{3/4}, \quad (12)$$

где T_D — температура Дебая.

Если в восстановлении нарушенного равновесия функции распределения фононов участвуют и примесное, и фононное рассеяния, то главный вклад в поглощение звука вносят фононы частотой f_{ph} , для которой оба релаксационных процесса изменяются во времени с одинаковой фазой, т.е. $\Gamma_{ph,ph}(f_{ph}) = \Gamma_{ph,i}(f_{ph})$. Тогда при температурах, превышающих температуру Дебая [28],

$$\alpha''_{ph} = \frac{\hbar \omega^2}{s k_B T} \left[\frac{k_B T}{m_{cell} s^2 (\Delta m_{cell}/m_{cell})^2 c(1-c)} \right]^{2/3}. \quad (13)$$

Попутно отметим, что если в установлении равновесия сохраняется определяющее значение фонон-примесного рассеяния, то формула (12) сохраняется и при $T > T_D$.

Таким образом, заключение о влиянии локального беспорядка на фононное поглощение звука на сдвиговых волнах в области высоких температур можно сделать на основании температурной зависимости $\alpha'_{ph}(T)$ или $\alpha''_{ph}(T)$, так как при установлении равновесия в фононной подсистеме только за счет фонон-фононных процессов в отсутствие беспорядка [25] при $T \gg T_D$ коэффициент поглощения звука не зависит от температуры. Что касается частотных зависимостей, то они, по-видимому, являются малоинформативными, так как экспериментально весьма трудно отделить зависимость $\alpha_{ph} \sim \omega^2$, предсказываемую теорией в отсутствие беспорядка [25], от $\alpha'_{ph} \sim \omega^{7/4}$.

В методическом плане интересно отметить, что формулы (12) и (13) можно получить не как мнимую часть поляризационного оператора, а воспользовавшись стандартной релаксационной теорией в форме (5) — (8). При таком рассмотрении фононное поглощение звука связано с наличием в системе внутреннего параметра, в качестве которого можно рассматривать функцию распределения фононов $\chi(f_{ph}, T)$, которая возмущается упругой волной. Для расчета коэффициента поглощения необходимо воспользоваться выражением для свободной энергии через $\chi(f_{ph}, T)$ и подставить его в (8). Согласно [31] свободная энергия кристалла, связанная с фононами, имеет вид

$$F_{ph} = F_0 + k_B T \sum_r \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar f_{ph}^{(r)}}{k_B T} \right) \right], \quad (14)$$

$$\chi(f_{ph}^{(r)}, T) = \left(\exp \frac{\hbar f_{ph}^{(r)}}{k_B T} - 1 \right)^{-1}, \quad (15)$$

где $\sum_r$ означает суммирование по всем нормальным модам колебаний кристалла. Восстановление нарушенного равновесия в r -й моде осуществляется за счет взаимодействия со всеми другими фононными модами. В рамках традиционной релаксационной теории кинетика восстановления равновесия описывается уравнением релаксации. (7), где в качестве $\delta \xi_{ph}^{(r)}$ выступают разность между мгновенным и равновесным (формула (15)) значениями функции распределения r -й моды.

Выражая свободную энергию через функцию распределения из (14), (15) (релаксирующий параметр) и подставляя в формулу (8), получаем коэффициент поглощения и изменение скорости звука, связанное с установлением равновесия в r -й моде:

$$\alpha_{ph}^{(r)} \approx \frac{1}{2\rho s^3} \frac{k_B T}{\bar{V} \chi^2(f_{ph}^{(r)}, T)} \left(\frac{\hbar f_{ph}^{(r)}}{k_B T} \right)^2 (\Lambda_{ph}^{(r)})^2 \frac{\omega^2 \tau_{ph}^{(r)}}{1 + \omega^2 (\tau_{ph}^{(r)})^2}, \quad (16)$$

где $\Lambda_{ph}^{(r)}$ — деформационный потенциал r -й моды, $\tau_{ph}^{(r)}$ — время релаксации

r -й моды, $\tilde{V}$ — объем. Откуда, если считать аддитивными вклады каждой фононной моды, общий коэффициент поглощения звука в приближении упругого континуума находится в виде

$$\alpha'''_{\text{ph}} = \sum_r \alpha_{\text{ph}}^{(r)} = \frac{3\tilde{V}}{2\pi^2\bar{s}^3} \int_0^{\omega_D} \alpha_{\text{ph}}^{(r)} f_{\text{ph}}^2 df_{\text{ph}}, \quad (17)$$

где $\bar{s}$ — средняя скорость звука:

$$\frac{3}{\bar{s}^2} = \frac{2}{s_t^2} + \frac{1}{s_l^2};$$

s_t , s_l — скорости поперечных и продольных волн соответственно, ω_D — дебаевская частота. Конкретная зависимость α'''_{ph} от частоты и температуры определяется механизмом релаксации, т.е. зависимостью $\tau_{\text{ph}}^{(r)}$ от частоты фононов и температуры. Так, если $\tau_{\text{ph}}^{(r)}$ не зависит от f , то характер зависимости α'''_{ph} от $\omega\tau_{\text{ph}}$ чисто релаксационный. Наоборот, если воспользоваться для $\tau_{\text{ph}}^{(r)}$ выражением (11), в интеграле (17) можно распространить интегрирование до бесконечности за счет быстрого спада последнего множителя в (16). По этой же причине главный вклад в интеграл дают длинноволновые фононы. Тогда интеграл в (17) превращается в табличный [32], и

$$\alpha'''_{\text{ph}} \approx \frac{3}{8\rho\bar{s}^3} (\bar{\Lambda}_{\text{ph}})^2 \left[\frac{\Delta m_{\text{cell}}}{m_{\text{cell}}} c(1-c) \right]^{-3/4} (sa^3)^{-3/4} \omega^{7/4} k_B T. \quad (18)$$

Нетрудно показать, что последнее выражение с точностью до коэффициентов совпадает с (12). При распространении продольной волны деформации вызывают также изменение локальной температуры, которое не может релаксировать к своему равновесному (с термостатом) значению за счет фонон-примесного рассеяния и нормальных процессов в фононной подсистеме. Как впервые отметил Пайерлс [33], при изменении температуры необходим учет процессов переброса. В отсутствие локального беспорядка влияние на поглощение звука в кристаллах диэлектриков процессов переброса рассматривалось в [34] для случая, когда характерные времена процессов переброса много меньше времен нормальных процессов, и в [35] — в противоположном предельном случае. Появление в задаче минимального характерного времени $\tau_{\text{ph},i} = \Gamma_{\text{ph},i}^{-1}$, связанного с примесями, приводит к двухэтапности процесса установления равновесия [36].

Сначала за время $\tau_{1\text{ph}}$ приходят в равновесие фононы, относящиеся к одной изоэнергетической поверхности. При этом

$$\tau_{1\text{ph}}^{-1} = \tau_{\text{ph,ph}}^{-1} + \tau_{\text{ph},i}^{-1},$$

так как вклад обоих процессов является аддитивным ($\tau_{\text{ph,ph}}^{-1} = \Gamma_{\text{ph,ph}}$). Затем группы фононов, принадлежащие разным изоэнергетическим поверхностям, приходят в равновесие между собой за счет фонон-фононных U-процессов с характерным временем $\tau_{2\text{ph}}$.

Если $\tau_{2\text{ph}} \gg \tau_{\text{ph},i}$, то именно фонон-фононные процессы являются опреде-

ляющими для установления общего равновесия.

В общем случае соотношение вкладов в α_{ph} со стороны различных фонон-фононных и фонон-примесных процессов существенным образом зависит от кинетики установления локальной и равновесной температур. Эти вопросы неоднократно анализировались [37—40] (см. также [41—44]), что делает для изучения проявлений локального беспорядка более предпочтительными сдвиговые волны. Вероятно, именно такая ситуация имела место в экспериментах с использованием продольных волн [45—52], в которых легирование влияло существенно отличным образом по сравнению со сдвиговыми волнами.

Наряду с рассматриваемыми эффектами возможно также влияние примесей на времена фонон-фононной релаксации [53] и на межфононную корреляцию при суммировании вклада фононных мод в общий коэффициент поглощения [54].

Локальный беспорядок может оказывать существенное влияние на взаимодействие не только акустических, но и оптических фононов, что будет проявляться существенным образом в поглощении звука в сложных кристаллах, обладающих большим количеством низколежащих оптических ветвей [38, 55]. Сюда относятся, например, рутил TiO_2 и алюмоиттриевый гранат. В отличие от акустических фононов при рассеянии на примесях оптических фононов длинноволновые фононы несут существенный вклад, а главный вклад дают группы фононов, для которых велика плотность состояний. Кроме того, вклад в поглощение звука оптических фононов за счет рассеяния в отличие от акустических также зависит не только от Δn_{cell} , но и от положения примеси в кристаллической ячейке. Расчеты, выполненные в [55], показали, что в этом случае α_{ph} растет пропорционально температуре и составляет в расчете на одну оптическую ветвь часть 0,1—1,0 от коэффициента поглощения звука одной акустической моды.

Важной характеристикой коэффициента поглощения звука за счет локального беспорядка является его концентрационная зависимость. Так как формулы (11) — (13) основаны на рэлеевском законе рассеяния, то их пределы применимости по концентрации рассеивателей чрезвычайно широки, поскольку в случае случайного расположения примесей в роли длины корреляции выступает постоянная решетка и согласно оценкам [28] формула (11) справедлива также при $\Delta m_{cell}/m_{cell} \sim 1$ и $c \sim 0,5$.

Это породило стремление применять изложенный подход и к твердым растворам, тем более что они, с одной стороны, физически интересны, так как позволяют плавно варьировать концентрацию беспорядка в широких пределах, а с другой — открывают возможности создания новых материалов для высокочастотных акустических линий задержки. Так, в [56] исследовались кристаллы твердых растворов Zn_xCd_{1-x} в частотах 100—1000 МГц в интервале температур 78—300 К на продольных, быстрых и медленных сдвиговых волнах. В [40] аналогичные исследования выполнены в твердом растворе $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ в диапазоне частот 0,5—5 ГГц в интервале температур от гелиевых до 80 К, а в [57] — в $Y_{1-x}Lu_xAl_5O_{12}$.

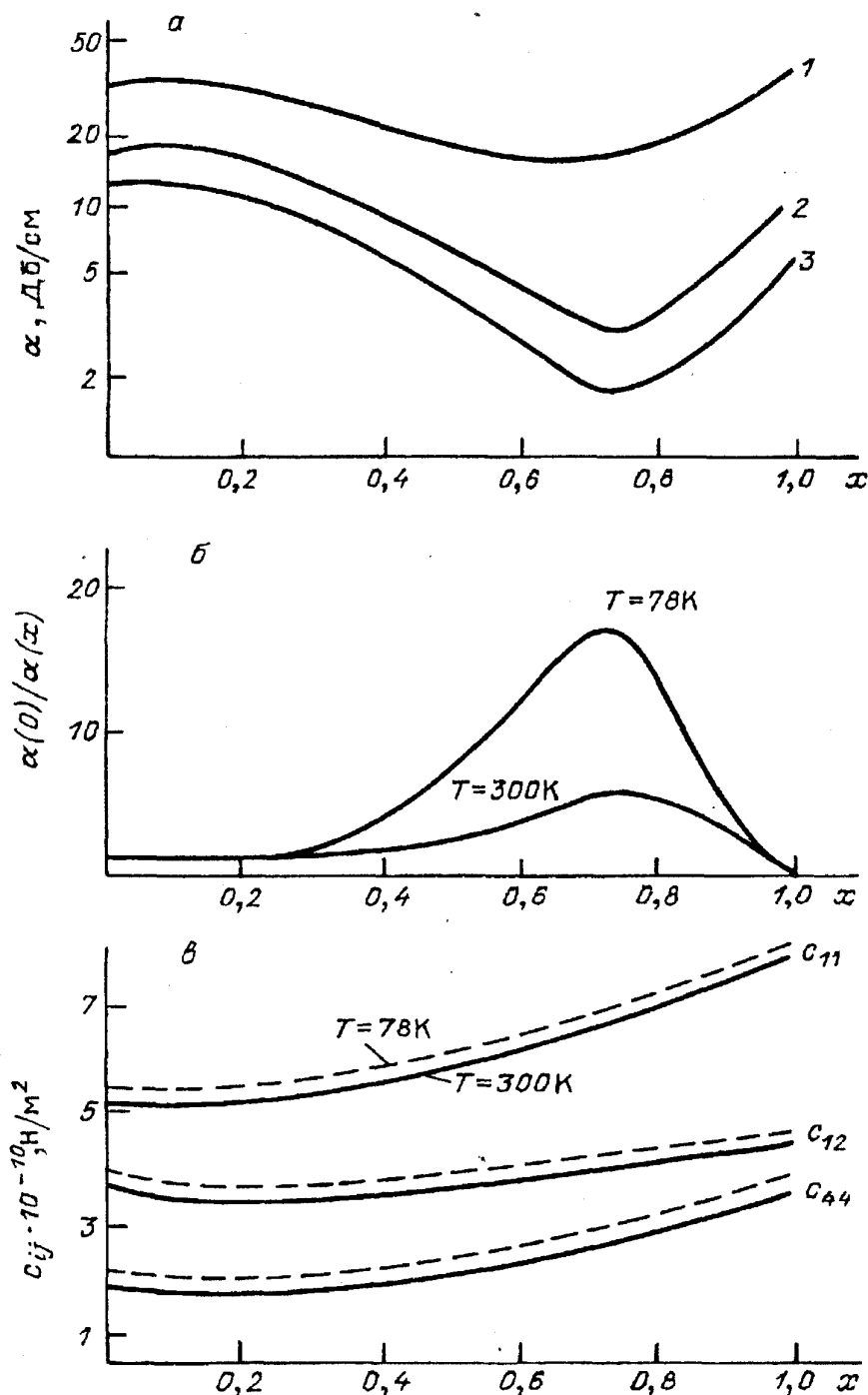


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента поглощения звука и упругих модулей в $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$. а — $T=78\text{ K}$; 1 — продольные волны, 2 — медленные сдвиговые волны, 3 — быстрые сдвиговые волны. б — Быстрые сдвиговые волны

Эти эксперименты дали очень интересные результаты, часто не вписывающиеся в изложенную выше теорию, хотя она качественно работает в широком диапазоне концентраций локального беспорядка и температур. Температурные зависимости различных типов удалось интерпретировать в рамках одного подхода [56]. Так, для сдвиговых волн измеренный α в соответствии с (12), (13) растет с ростом T , хотя в CdTe и ZnTe на медленных сдвиговых волнах он растет гораздо медленнее, а на быстрых даже падает. На продольных же волнах для

концентрации $\text{Zn}_{0,71}\text{Cd}_{0,29}\text{Te}$ при температуре ≈ 150 К обнаружен небольшой максимум, который наблюдается также в CdTe и ZnTe порознь.

Такая же сложная картина видна на концентрационных, и особенно частотных зависимостях коэффициента поглощения звука, хотя общие закономерности выявляются. Так, в функции от концентрации одного из компонентов ($c \sim x$) во всех экспериментах обнаружен минимум коэффициента поглощения звука, который предписывается теорией. Однако во всех экспериментах местоположение минимума $\alpha_{\text{ph}}(x)$ смещено в сторону от $c = 0,5$. Так, в [56] для $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ $c_{\text{min}} \approx 0,7$, а в [57] для $\text{Y}_{3-x}\text{LuAl}_5\text{O}_{12}$ минимум α оказался очень широким и простирается в пределах $c = 0,2\text{—}0,35$ при изменении x .

В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость $\alpha(x)$ для $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ из [56], полученная для продольных и двух сдвиговых (быстрой и медленной) волн. Как видно из него, глубина минимумов существенно разная для различных типов волн. Так, если для быстрой сдвиговой волны минимум α составляет ≈ 15 дБ/см, то для продольных волн — несколько дБ/см, что соответствует ослаблению вклада беспорядка за счет большей скорости звука на фоне вклада от температурных эффектов в первом приближении, не зависящего от концентрации беспорядка.

Возможно, в твердых растворах при больших концентрациях беспорядка необходим учет кооперативных эффектов. В пользу такого заключения говорит и температурная зависимость минимума, полученная в [56], так как для быстрой сдвиговой волны с ростом температуры глубина минимума уменьшается (например, при 300 К он в 4 раза меньше, чем при 78 К), а его местоположение смещается в сторону больших x , что плохо согласуется с соображениями, сформулированными для кристаллов со случайным распределением беспорядка. Для сдвиговых волн α контролируется только множителем $c(1 - c)$, который от температуры не зависит.

Однако наибольший интерес представляет частотная зависимость коэффициента поглощения продольных волн. Оказалось [40, 56], что частотная зависимость α состоит из двух участков: на низкочастотном наблюдается квадратичная частотная зависимость, а на высокочастотном — линейная. Последнюю авторы относят к проявлению механизма Ландау — Румера как в силу $\alpha_{\text{ph}} \sim \omega$, так и по температурной зависимости α_{ph} , поскольку показано, что она близка к T^4 . Однако не вписывается в теорию тот факт, что переход от одного механизма к другому происходит скачкообразно, т.е. на частотной зависимости α наблюдается излом (рис. 2 из [56]). Для состава $\text{Zn}_{0,35}\text{Cd}_{0,65}\text{Te}$ при $T = 300$ К, как видно из рис. 2, излом происходит при частоте ≈ 800 МГц, а при температуре 78 К для того же состава — при частоте ≈ 500 МГц. Оказалось также [40], что частота, соответствующая излому, изменяется в зависимости и от состава: для $\text{Y}_{2,7}\text{Lu}_{0,3}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ она составляет 5 ГГц, а для $\text{Y}_1\text{Lu}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 1 ГГц.

Однако, как было показано в [42], использование кинетического уравнения Больцмана для случая, когда за поглощение звука ответственны тепловые фононы, позволяет рассчитать коэффициент поглощения звука при произвольных

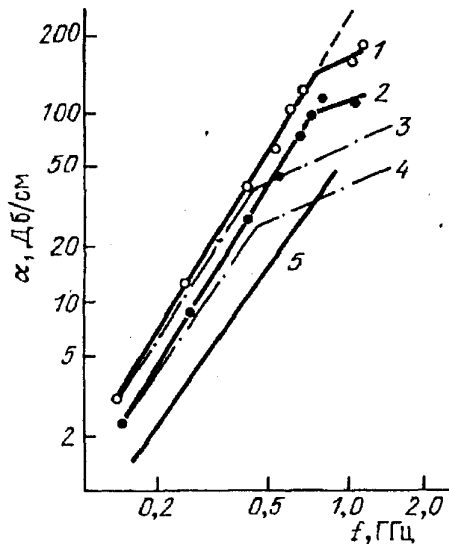


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициента поглощения звука. 1, 2, 5 — температура 300 К, 3, 4 — температура 78 К; 1, 3, 5 — $x = 0$, 2, 4 — $x = 0,35$; 1–4 — продольные волны, 5 — быстрая сдвиговая волна

$\omega\tau_{ph,ph}$, в частности при $\omega\tau_{ph,ph} \ll 1$ (случай Ахиезера) и $\omega\tau_{ph} \gg 1$ (случай Ландау — Румера). Формула для α_{ph} , полученная в [42], в знаменателе содержит резонансное слагаемое, ответственное за трехфотонные процессы с соответствующими правилами отбора, и релаксационное слагаемое, ответственное за механизм Ахиезера. Следовательно, переход от одного механизма к другому при изменении частоты должен быть достаточно плавным. Возможно, излом, изображенный авторами [40, 56], просто обязан дискретности выбора экспериментальных частот, и тогда оценка для точки $\omega_i\tau_{ph,ph} \approx 1$, характеризующей область смены частотной зависимости $\alpha(f)$, справедлива и зависимость ω_i от состава позволяет оценить $\tau_{ph,ph}(x)$, что и сделано в [40].

Отметим также, что в рамках стандартного подхода достаточно странно выглядит отсутствие излома на сдвиговых волнах, хотя в [56] исследования выполнялись на разных составах в широком диапазоне частот.

Если, однако, смена частотных зависимостей $\alpha(f)$ происходит скачкообразно, то, вероятно, это свидетельствует о том, что при достаточно больших концентрациях локального беспорядка гипотеза о независимых рэлеевских рассеивателях, расположенных случайным образом, начинает нарушаться.

В [58] был рассчитан коэффициент поглощения звука в частично упорядоченных смешанных кристаллах. В отличие от независимых рэлеевских рассеивателей были рассмотрены три ситуации: 1) учет пространственных флуктуаций концентраций в смешанных кристаллах, 2) учет возможной кластеризации твердого раствора, 3) учет наличия элементов дальнего порядка.

В первом случае оказалось, что $\tau_{ph,i}^{-1}$ сохраняет концентрационную и частотную зависимость. Второй случай по зависимостям от c и ω не отличается от первого, но за счет роста корреляционной функции в N_{cl} раз (N_{cl} — число атомов в кластере) коэффициент поглощения звука уменьшается в N_{cl} раз.

В третьем случае в рамках приближения Орнштейна—Цернике при условии, что радиус корреляции меньше, чем длина свободного пробега фононов, поглощение звука определяется по-прежнему фонон-фононным взаимодей-

вием. Нетрудно видеть, что учет различных корреляций в расположении локализованного беспорядка существенно изменяет величину коэффициента поглощения звука, его концентрационную зависимость, но не объясняет скачкообразную смену механизма взаимодействия звука с фононной подсистемой.

Вероятно, плодотворным может оказаться подход, учитывающий, что при больших концентрациях локализованного беспорядка в фононной подсистеме могут возникнуть явления слабой и сильной локализации [59—61], как результат того, что с ростом концентрации локального беспорядка начинают, например, проявляться явления кластеризации или возникают гауссовы флуктуации, для которых пространственный размер наиболее вероятных растет с ростом концентрации примесей, что интенсифицирует рассеяние фононов. Этот процесс происходит по типу фазового перехода и приводит к скачкообразному возрастанию времени релаксации фононов вследствие стремления к нулю коэффициента диффузии. В результате происходит смена частотной зависимости $\alpha(f)$ от квадратичной при концентрациях ниже критической к линейной (в соответствии с условием $\omega\tau_{ph,ph} > 1$). Характерные размеры рассеивателей при этом оказываются порядка длины волны звука, т.е. $\approx 1000 \text{ \AA}$.

При этом в соответствии с экспериментом критическая концентрация оказывается разной в зависимости от частоты упругой волны: для более коротких волн нужны меньшие характерные размеры кластеров и, следовательно, локализация будет наступать при меньших x , что и наблюдалось в [56].

2.1.2. Рассмотрим теперь пример *непосредственного вклада локального беспорядка в акустику диэлектрических кристаллов*. Поскольку мы по-прежнему будем интересоваться длинноволновыми звуковыми колебаниями, то эффекты рассеяния несущественны, и упругая волна представляет собой классическое поле, но в отличие от предыдущего случая это поле воздействует на тепловое движение самих единиц локального беспорядка. В качестве последних могут выступать вакансии (по Шоттки и Френкелю); междоузельные атомы и их комплексы; отдельные атомы примеси, попавшие в исходный кристалл при его росте или введенные специально и их комплексы; комплексы, содержащие вакансии или междоузельные атомы исходного кристалла, и примесные атомы.

Локальный беспорядок, возникший в кристаллах за счет собственного теплового движения в кристаллической решетке, мы будем называть термофлуктуационным или термическим, а все остальные проявления локального беспорядка — нетермическими. Последний может создаваться легированием, облучением и т.д.

Отличие обоих типов беспорядка по взаимодействию с длинноволновыми упругими колебаниями связано с тем, что равновесная средняя по объему кристалла концентрация термического беспорядка определяется температурой и механическими напряжениями и поэтому может изменяться под действием распространяющейся волны, т.е. термические дефекты могут аннигилировать и возникать.

В то же время в случае нетермического локального беспорядка его средняя

концентрация по объему кристалла всегда остается постоянной, а деформация и изменение температуры в волне приводит к изменению локальной концентрации и соответственно к перераспределению носителей беспорядка по кристаллической решетке на макроскопические (порядка длины волны) или микроскопические (порядка постоянной решетки) расстояния. Эти различия приводят к специфическим акустическим проявлениям обоих типов беспорядка.

Другое важное отличие локального беспорядка термического и нетермического происхождения связано с их существенно различными температурными зависимостями, так как концентрация первых — сильная функция температуры, а концентрация вторых — практически постоянная величина (с точностью до изменения концентрации вследствие теплового расширения). Кроме того, температура сильно влияет на подвижность носителей локального беспорядка обоих типов, а следовательно, на характерные времена соответствующих диссипативных процессов и частотный диапазон эффективно используемых упругих колебаний.

Как видно из сказанного, термический беспорядок наиболее сильно проявляется при высоких температурах, так как для экспериментального наблюдения необходимы концентрации 10^{-3} — 10^{-4} , которые достигаются при $T \approx T_D$ и выше. В этой области температур характерные времена жизни термических дефектов 10^{-6} — 10^{-7} с, что делает их наиболее наблюдаемыми в длинноволновой области ультразвуковых колебаний.

Рассмотрим сначала взаимодействие упругих волн с локальным беспорядком термического происхождения [18, 24, 63]. Длинноволновые колебания вызывают отклонение средней концентрации локального беспорядка от равновесного значения, которое в силу инерционности процессов установления равновесия не успевает следовать за изменениями деформации и температуры в волне. Этот процесс может быть описан в терминах релаксационной теории, в которой равновесная концентрация носителей термического локального беспорядка выступает в роли внутреннего релаксационного параметра. Попутно отметим, что в линейном приближении по отклонению от равновесия учитывать тепловые и диффузионные потоки беспорядка, созданные упругой волной, не нужно, так как они квадратичны по деформации и температуре.

Для определенности будем считать, что в качестве носителя локального термического беспорядка в кристалле выступают вакансии по Френкелю с мгновенной концентрацией c . Так как вплоть до температур плавления концентрация носителей локального беспорядка мала, то свободная энергия кристалла с локальным беспорядком может быть вычислена как энергия слабого твердого раствора [31]:

$$F = F_0 + N_{i,t} k_B T \left(\ln \frac{N_{i,t}}{N_0} - 1 \right) + N_{i,t} \psi_t; \quad (19)$$

здесь F_0 — свободная энергия кристалла без беспорядка, $N_{i,t}$ — число вакансий по Френкелю, N_0 — число атомов исходного кристалла в единице объема, ψ_t —

некоторая функция в общем случае температуры и механического напряжения. Можно показать, что для термических дефектов с хорошим приближением $\psi_t = \text{const}$. Действительно, в пренебрежении взаимодействием вакансий при условии

$$c_t = N_{i,t}/N_0 \ll 1$$

равновесная концентрация, обеспечивающая минимум свободной энергии, пропорциональна $\exp(-\psi_t/k_B T)$. С другой стороны, многочисленные экспериментальные данные по теплоемкости, коэффициенту объемного расширения при высоких температурах, в которых нетрудно выделить вклад от термических дефектов [63], дают для него зависимость вида $\exp(-\text{const}/T)$.

В деформированном кристалле в (19) появляется дополнительное слагаемое, обязанное появлением взаимодействию упругой волны с локальным беспорядком, равное $N_{i,t} E_{\text{int}}$; здесь E_{int} — энергия взаимодействия единичного точечного дефекта, рассчитанная в [64]:

$$E_{\text{int}} = K \Omega_{ik} u_{ik}, \quad (20)$$

а Ω_{ik} — симметричный тензор, характеризующий деформацию решетки за счет появления одного носителя локального беспорядка определенного сорта. По порядку величины $\Omega_{ll} \approx a^3$, причем для междоузельного атома $\Omega_{ll} > 0$, а для вакансии $\Omega_{ll} < 0$.

Вычисляя необходимые производные в (8) для адиабатического распространения упругих волн, получаем

$$\begin{aligned} \alpha_{c,t} \approx & \frac{c_t N_A}{2 M s^3 k_B T} \left(K \Omega_{ik} + \frac{k_B T \lambda_{ik,mn} \beta_{mn} \ln c_t}{C_V} \right)^2 \times \\ & \times \frac{\omega^2 \tau_{c,t}}{1 + \omega^2 \tau_{c,t}^2}, \\ \frac{\Delta s_{c,t}}{s} = & - \frac{\alpha_{c,t} s}{\omega^2 \tau_{c,t}}, \end{aligned} \quad (21)$$

где M — грамм-атомный вес, N_A — число Авогадро.

Время релаксации процесса $\tau_{c,t}$ и равновесная концентрация беспорядка c_t легко могут быть связаны с вероятностью рождения A_g и уничтожения A_a носителя термического беспорядка с использованием стандартных кинетических уравнений [18]. В линейном приближении

$$c_t = A_g / A_a, \quad \tau_{c,t} = 1 / A_a. \quad (22)$$

Относительно вероятностей рождения и уничтожения термического локального беспорядка можно сделать следующие замечания. Так как рождение и уничтожение локального беспорядка требует согласованного движения большого числа атомов, процесс удобно описывать феноменологически в многомерном пространстве конфигураций атомов, каждая из которых характеризуется своей потенциальной энергией [65, 66]. В этой модели не требуется микро-

пической картины, а частота рождения локального беспорядка вычисляется из скорости, с которой изображающая точка системы движется в конфигурационном пространстве из одного потенциального минимума в другой. Минимумы разделены седловой точкой на $3N_A$ -мерной поверхности, через которую должна пройти изображающая точка, т.е. высота барьера, с преодолением которого связан переход из одного состояния в другое, равен разности потенциальных энергий дна и седловой точки V . Различные конфигурации могут реализовываться с вероятностью, пропорциональной больцмановскому множителю. Следовательно,

$$A_g \sim \exp(-V_1/k_B T), \quad A_a \sim \exp(-V_2/k_B T). \quad (23)$$

Откуда

$$c_t = c_t^* \exp \frac{V_2 - V_1}{k_B T}, \quad \tau_{c,t} = \tau_{c,t}^* \exp \frac{V_2}{k_B T}, \quad (23')$$

где c_t^* и $\tau_{c,t}^*$ — некоторые константы.

Экспоненциальная зависимость равновесной концентрации локального беспорядка от энергетической характеристики может быть подтверждена и термодинамическим расчетом [67], если изменение свободной энергии кристалла с локальным беспорядком выразить через вероятность реализации состояния системы, содержащей N_{it} единиц локального беспорядка.

Вычисляя вероятность из комбинаторных соображений для равновесной концентрации дефектов, минимизирующей свободную энергию, снова получаем (23').

Физический смысл предэкспоненциального множителя в (23') к настоящему времени не вполне ясен. С одной стороны, в рамках подхода [65, 66] $\tau_{c,t}^*$ имеет смысл эффективной частоты попыток преодоления потенциального барьера для перехода из одной конфигурации в другую. Однако численные значения $\tau_{c,t}^*$, найденные из акустических экспериментов для различных кристаллов, лежат в пределах от 10^{-12} до 10^{-16} с, т.е. $(\tau_{c,t}^*)^{-1}$ значительно превосходит предельные частоты колебаний для кристаллических решеток, что плохо согласуется с понятием эффективной частоты. Возможно, столь малые значения $\tau_{c,t}^*$ объясняются спецификой его нахождения из акустических данных, основанной на записи условия наблюдения релаксационного максимума $\alpha_{c,t}$ в функции от температуры на некоторой частоте ω :

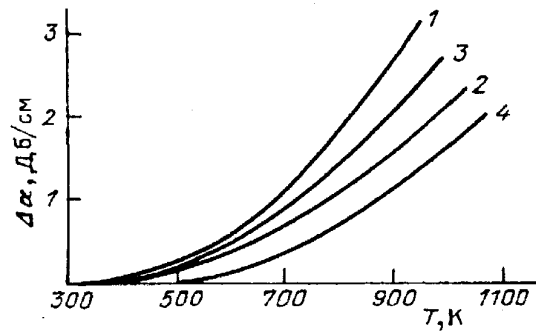
$$\omega \tau_{c,t}^* \exp(V_2/k_B T) = 1.$$

Если $V_2 \neq \text{const}$, а незначительно уменьшается с ростом T пропорционально температуре ($V_2 \gg k_B T$ вплоть до плавления), то это приведет к уменьшению $\tau_{c,t}^*$. Разумеется, само значение V_2 , найденное из температурного смещения релаксационных максимумов α на разных частотах ω_1 и ω_2 :

$$\omega_1 \tau_{c,t}^* \exp(V_2(T_1)/k_B T_1) = \omega_2 \tau_{c,t}^* \exp(V_2(T_2)/k_B T_2),$$

окажется несколько заниженным, но это весьма трудно выявить из сравнения V_2 , вычисленных из акустических данных, со значениями V_2 , найденными из

Рис. 3. Высокотемпературное поглощение звука в CdS на частотах 15—75 МГц. 1, 2 — высокоомные нефоточувствительные образцы, 3, 4 — низкоомные образцы; 1, 2, 4 — продольные волны, 3 — сдвиговые волны; 1, 3, 4 — направление распространения вдоль гексагональной оси



измерений других кинетических коэффициентов (см. ниже). Что касается причин понижения V_2 с ростом температуры, то в качестве одной из них можно назвать синхронизацию индивидуальных движений атомов за счет ангармонизма, так как последний приводит к возникновению частот колебаний, превышающих предельные частоты коллективных мод колебаний для данной кристаллической решетки, что порождает индивидуальные моды колебаний.

Численные расчеты [68] показали, что при возбуждении с помощью протяженной флуктуации цепочки атомов при различных потенциалах парного взаимодействия коллективное синфазное движение групп атомов существенно снижает пороговую энергию разрыва. Так, при деформациях цепочки ($\approx 1\%$) пороговая энергия снижается в 15 раз при переходе от 2 до 10 возбужденных атомов.

Так как для элементарного локального беспорядка в виде вакансии междоузельного атома $\Omega_{ik} \approx \Omega_{ll}$, ориентационная зависимость эффектов выражена очень слабо. Можно думать, что именно этот механизм ответственен за неоднократно наблюдавшийся в кристаллах различной природы рост коэффициента поглощения звука при $T > T_D$, который получил название высокотемпературного фона (см., например, [23, 69]).

Наиболее характерная черта высокотемпературного фона — его слабая частотная зависимость при измерениях на частотах 10^5 — 10^6 Гц и выше, монотонный рост с нагреванием по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 3).

В соответствии с (21) — (23), если выполнено условие $\omega\tau_{c,t} \gg 1$, то температурная зависимость $\alpha_{c,t}$ не зависит от частоты и определяется только вероятностью рождения локального беспорядка, т.е. $\exp(-V_1/k_B T)$. Измерения скорости звука в функции от температуры для выявления локального беспорядка менее информативны, так как эти изменения маскируются температурной зависимостью упругих модулей вследствие ангармонизма.

Максимум коэффициента поглощения звука в функции от температуры наблюдается при выполнении условия

$$\omega\tau_{c,t} = (2V_2 - V_1)/(V_1 + V_2) \quad (24)$$

вместо обычного $\omega\tau_{c,t} = 1$. Так как прямыми методами установлено, что концентрация термического беспорядка увеличивается с ростом температуры, то $V_1 > V_2$. Если $V_2 < V_1 < 2V_2$, то в акустических экспериментах возможно наблюдение максимума $\alpha(T)$. Если же $V_1 > 2V_2$, то экспериментально должна наблю-

даться в рамках модуляционного механизма монотонная зависимость $\alpha(T)$, близкая к экспоненциальной. В диэлектриках, характеризующихся, как правило, достаточно большой энергией дефектообразования (по сравнению с $k_B T_m$), этот механизм дает зависимости $\alpha_{c,t}(T, \omega)$, объясняющие высокотемпературный фон. Обработка данных, представленных на рис. 3, дает для высокоомного CdS $V_1 \approx 1$ эВ.

Локальный беспорядок может проявляться не только в виде отдельных вакансий или междоузельных атомов, но и в виде элементарных комплексов, простейшим из которых и наиболее часто встречающимся является комплекс вакансии — атом примеси. Формулы, приведенные выше для релаксационного проявления локального беспорядка, сохраняются, но кинетика процесса видоизменяется, так как вероятность возникновения комплекса определяется временем жизни комплекса и конкретным механизмом взаимного движения примеси и вакансии. Деформации в упругой волне, модулируя вероятность рождения (уничтожения) термического локального беспорядка, изменяет также равновесную концентрацию комплексов. При $\tau_{\text{comp}} > A_a^{-1}$ (τ_{comp} — время, необходимое на создание комплекса при наличии вакансии) релаксационная зависимость $\alpha(\omega)$ сохраняется. Однако в противоположном предельном случае возникает специфическая частотная зависимость α , часто наблюдаемая экспериментально. При условии, что место возникновения вакансии не коррелирует с местоположением примеси, а образование комплекса происходит путем диффузии примеси к вакансии (из-за существенно разных коэффициентов диффузии), при $\omega > A_a$ изменение концентрации комплексов в акустическом поле контролируется не временем жизни вакансии, а периодом звуковой волны T_s . Тогда вероятность возникновения комплекса A_{comp} может быть вычислена как вероятность примеси за время $t < T_s$ продиффундировать на расстояние порядка среднего расстояния между примесями $N_i^{-1/3}$. Если описывать диффузию в терминах одномерных некоррелированных скачков, то можно показать, что [70] $A_{\text{comp}} \sim \omega^{-1/2} N_i^{2/3}$, если $\omega > D_i N_i^{2/3}$, т.е. с ростом частоты коэффициент поглощения звука уменьшается (D_i — коэффициент диффузии). Такое поведение $\alpha_{c,t}$ неоднократно наблюдалось экспериментально [24]. Так, для значений $D_i \approx 10^{-6}$ см²/с, типичных для высоких температур, и $N_i \approx 10^{-16}$ см⁻³, $\alpha_{c,t} \sim \omega^{-1/2}$ при $\omega > 10^6$ Гц, а для $D_i \approx 10^{-9} - 10^{-10}$ см²/с (комнатные температуры) такая зависимость наблюдается уже при $\omega > 100$ Гц.

Рассмотрим теперь взаимодействие длинноволновых упругих колебаний с нетермическим локальным беспорядком. Движение носителей локального беспорядка контролируется градиентом химического потенциала, т.е. осуществляется путем пространственной диффузии. В простейшем случае, когда для реализации диффузии не нужно участие нескольких типов носителей беспорядка (например, движение примесного атома по междоузлиям), диффузия в поле упругой волны идет до тех пор, пока не выровняются градиенты химических потенциалов кристалла и примеси.

При более сложных движениях носителей локального беспорядка, когда

участвуют их несколько типов (например, перемещение примеси по вакансиям), в качестве возмущающей силы в поле упругой волны выступают градиенты разностей химических потенциалов примеси и вакансии, с одной стороны, и основной решетки и вакансии, с другой. Коэффициент поглощения звука $\alpha_{i,d}$ и изменение скорости звука $\Delta s_{i,d}$ могут быть вычислены по формулам [24]

$$\alpha_{i,d} = \frac{c_{nt} K^2 N_A \Omega_{ik}^2}{M s^3 k_B T} \frac{\omega^2 \tau_{d,nt}}{1 + \omega^2 (\tau_{d,nt})^2}, \quad (25)$$

$$-\frac{\Delta s_{i,d}}{s} = \alpha_{i,d} \tau_{d,nt} s,$$

c_{nt} — концентрация нетермического беспорядка, $\tau_{d,nt} = D_i/s^2$. Численные оценки для $\tau_{d,nt}$ дают значения $\sim 10^{-16}—10^{-18}$ с для типичных коэффициентов диффузии $10^{-6}—10^{-8}$ см²/с, т.е. прямое экспериментальное проявление механизма практически невозможно.

Однако ситуация изменяется, если в кристалле имеются внутренние неоднородности, играющие роль стоков и источников для носителей локального беспорядка. В качестве таких неоднородностей могут выступать границы блоков, дислокации и т.д. Диффузия носителей локального беспорядка, начавшаяся за счет градиента химического потенциала, созданного упругой волной, идет на расстояния до ближайшего стока источника, которое много меньше, чем длина волны звука λ . Чтобы убедиться, что при этом условия экспериментального проявления механизма заметно улучшаются, перепишем $\tau_{d,nt}$ в виде $\tau_{d,nt} = 4\pi^2 D_i/\omega^2 \lambda^2$.

Если считать, что диффузия совершается в виде некоррелированных скачков, то условие $\omega \tau_{d,nt} = 1$, т.е. условие, когда механизм наиболее эффективен, соответствует требованию, чтобы носитель локализованного беспорядка продиффундировал за период волны на расстояние λ . Если расстояние между источниками или стоками беспорядка $r_{dis} \ll \lambda$, то $\tau_{d,nt}$ растет в λ^2/r_{dis}^2 раз. Так, например, для $D_i = 10^{-6}$ см²/с и $r_{dis} = 10^{-6}$ см условие $\omega \tau_{d,nt} = 1$ будет выполняться для упругой волны на 1 МГц.

Другим источником взаимодействия упругих волн с нетермическим локальным беспорядком является пространственное в пределах элементарной ячейки решетки перераспределение его носителей за счет изменения местоположения минимумов их потенциальной энергии в деформированной кристаллической решетке. Этот тип взаимодействия применительно к различным типам локального беспорядка многократно изучался многими авторами (см. обзор [22]). Если можно выделить для локального беспорядка в кристаллической ячейке r характерных местоположений, то каждое из таких местоположений может быть охарактеризовано неким тензором деформации $\Omega_{ik}^{(p)}$, которую создает дефект в данной точке ячейки ($p = 1, 2, \dots, r$). Если носителем локального беспорядка выступает единичный примесный атом, то симметрия тензора $\Omega_{ik}^{(p)}$ определяется симметрией положения дефекта в решетке. Если же в роли носителя локального беспорядка выступает совокупность нескольких атомов, имеющая собственные элементы симметрии, то симметрия $\Omega_{ik}^{(p)}$ включает в себя как

собственную симметрию локального беспорядка, так и симметрию положения [22].

Будем считать, что кристалл содержит в виде примеси r сортов частиц и в присутствии внешней деформации свободная энергия F должна быть переписана [24] в виде

$$F = F_0 + k_B T \sum_{p=1}^r c_{nt}^p N_0 (\ln c_{nt}^p - 1) + \sum_{p=1}^r c_{nt}^p N_0 \psi_p - \sum_{p=1}^r c_{nt}^p K \Omega_{ik}^{(p)} N_0. \quad (26)$$

Здесь последнее слагаемое учитывает энергию взаимодействия упругой волны с локальным беспорядком сорта p . В отсутствие деформации условие минимума F для случая, когда все положения локального беспорядка в ячейке энергетически эквивалентны, дает

$$c_{nt}^p = c_{nt}/r,$$

где $c_{nt} = N_0/N_A$ — суммарная концентрация локального беспорядка.

Новые равновесные значения концентрации $(c_{nt}^p)^e$, отражающие перераспределение локального беспорядка в присутствии волны, находятся с учетом требования

$$\sum_{p=1}^r c_{nt}^p = c_{nd} = \text{const}$$

из минимума F по каждому c_{nt}^p :

$$(c_{nt}^p)^e = \frac{c_{nt}}{r} \left[1 + \frac{K}{k_B T} \left(\Omega_{ik}^p - \frac{1}{r} \sum_{p=1}^r \Omega_{ik}^{(p)} \right) \right]. \quad (27)$$

Так как все перемещения носителей беспорядка происходят в пределах одной-нескольких элементарных ячеек, т.е. $a \ll \lambda$, рассматриваемый процесс можно считать релаксационным, т.е. учитывать временную, а не пространственную дисперсию, а в качестве релаксирующего параметра рассматривать c_{nt}^p . Тогда коэффициент поглощения звука, связанный с перераспределением ориентации нетермического локального беспорядка, будет [22, 24] таким:

$$\alpha_{c,nt} = \frac{c_{nt} K^2 N_A}{2rs^3 k_B T M} \left[\sum_{p=1}^r (\Omega_{ik}^{(p)})^2 - \frac{1}{r} \left(\sum_{p=1}^r \Omega_{ik}^{(p)} \right)^2 \right] \frac{\omega^2 \tau_{nt}}{1 + \omega^2 \tau_{nt}^2}. \quad (28)$$

Характерной особенностью рассмотренного механизма поглощения звука в отличие от модуляционного вклада термического беспорядка является сильная анизотропия, что позволяет классифицировать симметрию локального беспорядка [22] по результатам акустических измерений. Например, в кубическом кристалле мелкий примесный атом создает локальный беспорядок кубической симметрии с местом локализации на гранях элементарной ячейки. Поэтому плоская упругая волна, запущенная в направлении пространственной диагонали куба, с таким нетермическим локальным беспорядком взаимодействовать не будет. Вообще говоря, симметрия положения локального беспорядка должна быть ниже симметрии элементарной ячейки кристаллической решетки [22].

Что касается времени релаксации τ_{nt} , то оно определяется частотой термического преодоления потенциального барьера, разделяющего две конфигурации примесей в пределах элементарной ячейки. В этом смысле акустические эксперименты дают уникальную возможность определения характерных внутриячеечных движений носителей беспорядка, а отсюда и высоты потенциального барьера.

Отметим, что сопоставление высот потенциальных барьеров, найденных из акустических данных ($\omega\tau_{nt} = 1$) и из диффузии, должно проводиться с определенной осторожностью с учетом конкретного механизма диффузии. Если диффузия осуществляется по междоузельному механизму в виде некоррелированных скачков, то высота барьера, входящая в выражение для коэффициента диффузии D_i , вероятно, близка к найденной из акустических данных. При диффузии с участием вакансий диффузионные и акустические барьеры оказываются существенно различными.

Если Ω_{ik} не удовлетворяет сформулированным выше требованиям, то деформация в упругой волне не сопровождается перемещением нечителей локального беспорядка и, следовательно, вклад в акустические характеристики отсутствует.

Однако можно использовать внешние условия, например, статическую механическую деформацию, которая изменит симметрию локального беспорядка. Например, в [71] изучался вклад в поглощение звука легирования кремния платиной, золотом. Было показано, что релаксационные максимумы α проявляются только в случае, если образцы предварительно обрабатывались механически. Объяснение [71] построено на том, что локальный беспорядок создает дефекты с орторомбической симметрией и имеет шесть кристаллографических эквивалентных ориентации, между которыми возможны переходы за счет тунелирования, как в случае ян-теллеровских центров. В результате эффективная симметрия локального беспорядка повышается до кубической, что снимает проявление релаксации в кубических кристаллах. Механическая же деформация создает анизотропию в положении центров, что понижает симметрию и обуславливает поглощение звука,

2.1.3. Если носители беспорядка имеют ненулевой электрический заряд, а звуковая волна сопровождается электрическим полем, то возникают *процессы*, аналогичные выше рассмотренным, но *не требующие соответствующей симметрии беспорядка* [72]. Физика явлений полностью идентична тепловой поляризации диэлектрика [73] и сводится к перераспределению локализованного беспорядка в поле упругой волны. Так как эти перемещения происходят в пределах нескольких элементарных ячеек, т.е. $r_{dis} \ll \lambda$, то по-прежнему акустические параметры могут быть вычислены в терминах релаксационной теории.

В качестве источника электрического поля, сопровождающего упругую волну, может выступать либо пьезоэффект, либо деформационный потенциал, связанный с локальной деформацией.

При наличии пьезоэффекта электрическая поляризация, возникающая под

действием деформации, равна [74]

$$P_l = \beta_{lik} u_{ik}, \quad (29)$$

а энергия взаимодействия с точечным дефектом с эффективным зарядом q_{eff} будет такой:

$$E'_{\text{int}} = q_{\text{eff}} \beta_{lik} \varepsilon_{lm}^{-1} u_{ik} \delta_m \equiv \chi_{ik}^{i,p} u_{ik}, \quad (30)$$

где β_{lik} — тензор пьезокоэффициентов, ε_{lm} — тензор статической диэлектрической проницаемости, δ_m — величина единичного скачка в направлении x_m .

Деформационный потенциал Λ_{ik}^d , вызывающий перераспределение заряженных носителей беспорядка в элементарной ячейке за счет электрического поля, связан с градиентом деформации в пределах этой ячейки, т.е.

$$E''_{\text{int}} = q_{\text{eff}} \Lambda_{ik}^d (\partial u_{ik} / \partial x_m) \delta_m \equiv \chi_{ik}^d u_{ik}. \quad (31)$$

Электрическое поле, созданное волной, изменяет вероятности перемещения заряженных дефектов в направлении поля.

В качестве релаксационного параметра ξ можно использовать разность населенностей по полю и против по отношению к некоторой выделенной плоскости

$$\xi = (c_{q,\text{nt}})_2 - (c_{q,\text{nt}})_1 = \frac{c_{q,\text{nt}} E_{\text{int}}}{1 + i\omega\tau_q},$$

где положено, что в отсутствие волны

$$(c_{q,\text{nt}})_1 = (c_{q,\text{nt}})_2 = \frac{1}{2} c_{q,\text{nt}}, \quad \tau_q = \tau_q^* \exp(V_2/k_B T).$$

Выполняя стандартные вычисления, находим коэффициент поглощения звука, связанный с заряженным носителем беспорядка [72],

$$\alpha_{q,\text{nt}} = \frac{c_{q,\text{nt}} (\chi_{ik})^2 N_A}{2Ms^3 k_B T} \frac{\omega^2 \tau_q}{1 + \omega^2 \tau_q^2}, \quad (32)$$

где вместо χ_{ik} необходимо подставлять либо (30), либо (31). Если носители локального беспорядка имеют собственный дипольный момент P_{loc} , то формула (31) сохраняется, но необходимо заменить $q_{\text{eff}} \delta_m = (P_{\text{loc}})_m$. Таким образом, получен ультразвуковой аналог тепловой диэлектрической релаксации, причем характерные времена релаксации, найденные из ультразвуковых и электрических измерений, совпадают. Разумеется, если в элементарной ячейке имеется несколько минимумов потенциальной энергии, то это приведет к набору времен релаксации и появлению суммы по ним в (31). Ультразвуковые методы нахождения $c_{q,\text{nt}}$ и τ_q могут оказаться эффективнее электрических, когда существует опасность инжекции носителей заряда из электродов в диэлектрик, что искажает результаты измерений.

2.2. Проявление локального беспорядка в кристаллических полупроводниках. Рассмотренные выше механизмы проявления локального беспорядка в акустических параметрах, в принципе, существуют и в кристаллических полупроводниках. Наличие же подвижных и локализован-

ных носителей заряда в виде электронов и дырок приводит только к перенормировке численных значений величин, влияющих на коэффициент поглощения и дисперсию скорости звука. Так, за счет электронов и дырок может изменяться постоянная Грюнайзена, связанная с компонентами фононного спектра, изменяется также (за счет вклада в свободную энергию кристалла со стороны носителей заряда) равновесная скорость звука; диффузия примесей и термических дефектов сопровождается переходами в системе подвижных и неподвижных носителей, что изменяет энергию активации трансляционного движения носителей локального беспорядка и т.д.

В большинстве экспериментальных работ создание локального беспорядка в полупроводниковых кристаллах осуществлялось легированием либо облучением. Наиболее подробно изучались элементарные полупроводники кремний и германий и соединения групп $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ (см. библиографию в [22, 24, 71]). Результатами таких измерений явилось обнаружение релаксационных максимумов α в функции от частоты и температуры при легировании различными примесями — Cu, B, Co, Pb, Fe и т.д., откуда были найдены энергии активации процессов, а по ориентационным зависимостям — характер искажений кристаллической решетки (тип носителя локального беспорядка).

Отметим, что проявление локального беспорядка подобного типа по физической природе не является высокотемпературным: повышение температуры уменьшает характерные релаксационные времена процессов, что позволяет повышать частоту ультразвуковых колебаний, используемых в экспериментах и, как следствие, на одних и тех же (а не на различных) образцах изучать ориентационные зависимости α и Δs , что, несомненно, повышает достоверность делаемых заключений.

Установлено, что наиболее характерные типы локального беспорядка связаны с созданием комплексов, включающих примесный атом и растворенные атомы кислорода, реже атом матрицы, и имеют тетрагональную либо орторомбическую симметрию. Как показывают ориентационные и концентрационные зависимости α , механизмом, ответственным за поглощение звука, является переориентация упругих диполей в поле упругой волны, рассмотренная выше. Отделение вклада локального беспорядка от дислокационного, особенно в элементарных полупроводниках, обычно не вызывает затруднений в силу высокого совершенства кристаллов (плотность дислокаций до 10 см^{-2}), хотя в некоторых экспериментальных работах этот параметр не указывается. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что наличие неконтролируемого дислокационного беспорядка может существенно исказить результаты измерений, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, примесные атомы, конденсируясь на дислокациях, не участвуют в создании упругих диполей. Во-вторых, примесные атомы, выполняя роль точек закрепления для дислокаций, изменяют длину колеблющихся дислокационных сегментов; это изменяет дислокационный вклад в поглощение звука, сложно зависящий от длины сегментов, параметров электронной и фононной подсистем, частоты (см., например, [20,23]).

Что касается вклада от фононного деформационного потенциала, то он сохраняется и растет пропорционально температуре.

Специфически высокотемпературными являются механизмы, в которых участвует термический локальный беспорядок. Однако, как показали эксперименты и численные оценки в [70], его проявление по типу диэлектрических кристаллов, по крайней мере в элементарных полупроводниках, неэффективно из-за большой энергии образования такого беспорядка, и соответственно из-за малой концентрации, вплоть до температур, близких к T_m .

Как показали эксперименты, а затем и теоретические расчеты, в полупроводниках существенный дополнительный вклад в поглощение звука дают подвижные и локализованные носители заряда. Здесь также можно выделить два случая. Если в зависимости от концентрации и характера локального беспорядка меняются основные параметры во взаимодействии с упругой волной носителей заряда, то вклад локального кристаллического беспорядка в параметры распространяющейся волны через электроны и дырки в рамках данной выше классификации оказывается опосредованным. Если же под воздействием упругой волны изменяются характеристики локального беспорядка, что возмущает параметры электронной подсистемы, то мы будем говорить об их прямом взаимодействии беспорядка со звуком.

Оба типа взаимодействия проявляются существенно различно в сильнолегированных (СиЛП) и слаболегированных (СлЛП) полупроводниках. Условия сильного и слабого легирования вводятся в зависимости от степени перекрытия электронных состояний, принадлежащих разным примесям [74, 75], и имеют вид $N_i r_B^3 \gg 1$ и $N_i r_B^3 \ll 1$ соответственно; r_B — радиус Бора.

2.2.1. *В сильнолегированных полупроводниках, электроды имеют сравнительно большую подвижность и поэтому могут рассматриваться в большей степени свободными.* Даже при сравнительно больших степенях компенсаций d_k движение носителей заряда носит неактивационный характер. Так как с увеличением концентрации донорной примеси N_{don} энергия Ферми ξ растет как $N_{don}^{2/3}$ [74], а энергия взаимодействия электронов только как $N_{don}^{1/3}$, то в отсутствие компенсации с ростом локального беспорядка донорного типа растет идеальность электронного газа, а сами носители заряда равномерно распределяются по объему.

С ростом концентрации локального беспорядка акцепторного типа N_{ac} , т.е. с ростом компенсации, энергия Ферми уменьшается и растет неоднородность распределения по объему подвижных носителей заряда, т.е. их концентрация n_c становится функцией координат.

Вероятно, впервые поглощение звука свободными носителями заряда было вычислено в [76], где считалось, что упругая волна за счет электронного деформационного потенциала Λ^e возмущает края зоны проводимости и валентной зоны. В результате создается пространственно неоднородное распределение носителей, которое выравнивается за счет диффузионных процессов. Роль беспорядка в таком рассмотрении сводится к влиянию на времена жизни электро-

нов и дырок и, следовательно, к влиянию на времена рассасывания неоднородностей. Впоследствии оказалось, что в элементарных полупроводниках более эффективным с точки зрения вклада в поглощение звука оказывается другой механизм. Он связан с особенностями строения зоны проводимости кремния и германия, в которых деформация в волне снимает энергетическое вырождение и вызывает перераспределение электронов (дырок) между энергетическими долинами, характеризующееся конечным временем релаксации $\tau_{e,d}$. Физически механизм поглощения может быть назван электронно-деформационным и является аналогом уже рассмотренного поглощения звука перераспределяющимися упругими диполями, но в энергетическом пространстве и может быть вычислен по тем же формулам, которые дают результат, совпадающий с полученным ранее, и другим способом в [77] (релаксирующим параметром при таком рассмотрении является разность населенностей долин)

$$\alpha_{e,d} = \kappa_e \frac{n_e (\Lambda^e)^2 \omega^2 \tau_e}{2 \rho s^3 k_B T (1 + \omega^2 \tau_e^2)}, \quad (33)$$

где κ_e — коэффициент, зависящий от типа волны и степени вырождения носителей.

Многочисленные ранние эксперименты в n-Ge и n-Si, легированных элементами III и V групп таблицы Менделеева, а также их обработку можно найти в [21], а более поздние в [79—81]. Численные значения деформационных потенциалов, полученные в разных работах, оказались достаточно близкими и равными [21] для n-Ge 17,4 эВ, для n-Si $9,5 \pm 0,5$ эВ [80]. Для p-Si по данным [81] целесообразно ввести две электронные деформационные константы, одна из которых, равная 1,2 эВ, связана с изменением объема, а другая, равная 2,7 эВ, с число сдвиговыми деформациями.

В общем случае время релаксации τ_e равно

$$\tau_e^{-1} = \tau_{e,d}^{-1} + D_e (\omega/s)^2, \quad (34)$$

где D_e — коэффициент диффузии электронов.

Для частот меньше 1 ГГц вторым слагаемым в (34) можно пренебречь. Время междолинной релаксации определяется тремя факторами [21] — рассеянием на тепловых фононах $\tau_{e,ph} \sim T^{-3/2}$, на ионизированных примесях $\tau_{e,i} \sim T^{1/2}$ и на нейтральных примесях $\tau_{e,ni}$. Последние эффективны только при очень низких температурах. Роль ионизированных доноров связана не с рассеянием на кулоновском потенциале примеси, которое малоэффективно, а с тем, что электрон захватывается из какой-нибудь долины примесью с последующим выбросом этого электрона в другую долину [82]. Так как локальный беспорядок проявляется только через два последних слагаемых, нетрудно видеть, что механизм междолинной электронной релаксации не эффективен для изучения роли беспорядка в полупроводниках при достаточно высоких температурах (свыше 100 К). Подробное обсуждение температурных зависимостей и порядковые оценки можно найти в работе [21].

При температурах, превышающих 300—400 К, электрон-фононное деформационное взаимодействие наблюдать уже не удастся из-за сильного уменьшения $\tau_{e,d}$ и маскирующего действия фононного и фонон-примесного механизмов поглощения.

Другой тип механизмов, приводящих к потерям ультразвуковой энергии в полупроводниках, связан с возмущением пространственного распределения подвижных носителей заряда распространяющейся волной. Это возмущение может создаваться либо искажением зонной структуры полупроводника [83], либо электрическим полем, сопровождающим упругую волну в пьезополупроводниках [84,85].

Вайнрейхом [76] была учтена модуляция ширины запрещенной зоны ΔE_g в собственном полупроводнике распространяющейся волной:

$$\Delta E_g = \lambda_{ik}^e u_{ik}. \quad (34')$$

В рамках его рассмотрения коэффициент поглощения звука обязан конечному времени жизни подвижных носителей τ_l и диффузии носителей за счет градиента химического потенциала, созданного волной (см. ниже) Он находится из решения системы уравнений, включающей волновое уравнение, уравнения непрерывности для тока и электростатической индукции, в которую для обеспечения электронейтральности собственного полупроводника без использования уравнения Пуассона было введено дополнительное самосогласованное электрическое поле.

Коэффициент поглощения звука, обязанный электронному вкладу, оказался равным

$$\alpha_{e,E_g} = -\frac{(\Lambda_{ik}^e)^2 n_e \omega}{2\rho s^3 k_B T (1+l)} \text{Im } M, \quad (35)$$

где

$$M \equiv \frac{1 + \{[1 + l(\mu_e/\mu_p)]/\omega^2 \tau_l \tau_{d,e} (1+l)\}}{1 + \{[1 + l(\mu_e/\mu_p)]/\omega^2 \tau_l \tau_{d,e} (1+l)\} + i(1+l)[1 + l(\mu_e/\mu_p)]\omega \tau_{d,e}},$$

$l = n_e/p_e$ — отношение равновесных концентраций подвижных электронов и дырок, μ_e и μ_p — подвижность электронов и дырок соответственно, $\tau_{d,e} = D_e/s^2$ — характерное время диффузионного рассасывания сгустков заряда, обратное диффузионной частоте $\omega_{d,e}$. В области высоких температур $T = 500$ — 600 К время жизни носителей, например, для элементарных полупроводников [86] оказывается $10^{-4} - 10^{-7}$ с, а $\tau_{d,e} \approx 10^{-11}$ с. Поэтому вплоть до мегагерцевого диапазона частот

$$\alpha_{e,E_g} = \frac{(\Lambda_{ik}^e)^2 n_e}{2\rho s^3 k_B T} \frac{\omega^2 \tau_l}{1 + \omega^2 \tau_l^2}. \quad (35')$$

В [70] предложен механизм взаимодействия подвижных носителей заряда с упругой волной, аналогичный изложенному, но учитывающий легирующие свойства локального беспорядка. Известно [87], что термический локальный

беспорядок в полупроводниках, искажая исходную кристаллическую решетку, создает в запрещенной зоне полупроводника дополнительные локальные уровни. Так, в германии термические уровни оказываются акцепторного типа, а в кремнии — донорного. В результате при высоких температурах изменение концентрации подвижных носителей, например, в материале *n*-типа происходит не только за счет прямых переходов из валентной зоны в зону проводимости, но также и под влиянием термического локального беспорядка (как правило, при этих температурах примеси, создающие нетермический локальный беспорядок, все ионизованы). Эти эффекты при определенных условиях могут приводить даже к изменению знака носителей — так называемой термической конверсии. Поэтому ультразвуковые колебания, модулируя равновесную концентрацию термического беспорядка, возмущают равновесную концентрацию подвижных носителей заряда, что приводит к появлению локальных токов в зоне проводимости, аналогичных деформационным, и поглощению звука, которое может быть названо электрон-дефектным.

Как отмечено в [70], прямым вкладом модуляции концентрации термического беспорядка в поглощение звука по типу диэлектрического можно пренебречь вследствие большой энергии их образования (2—3 эВ) и соответственно малой концентрации (10^{-6} — 10^{-7} см $^{-3}$), что при оптимальных условиях релаксации дает значения $\approx 10^{-2}$ дБ/см.

Коэффициент поглощения звука, связанный с электрон-дефектным взаимодействием, вычислен в [70] и равен, например, для полупроводника *n*-типа

$$\alpha_{e,d} = \frac{(K\Omega_{ik})^2 n_e^T \omega}{2k_B T \rho s^3 (1+l)} \operatorname{Im} \frac{M}{1 + i\omega\tau_{\text{comp}}}. \quad (36)$$

Для случая $\omega\tau_{d,e} \ll 1$, $\omega\tau_l > 1$, $\omega\tau_{\text{comp}} \sim 1$ выражение (36) упрощается:

$$\alpha_{e,d} \approx \frac{(K\Omega_{ik})^2 n_e^T}{2\rho s^3 k_B T (1+l)} \frac{\omega^2 \tau_{\text{comp}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{comp}}^2}, \quad (36')$$

где n_e^T — равновесная концентрация подвижных носителей, созданная термическим беспорядком. Например, при высоких температурах $T \approx 600$ К для германия, когда число собственных зонных носителей n_e много больше, чем концентрация акцепторов N_{ac} , созданных термическим беспорядком для n_e^T , оценка дает $0,5 N_{ac}$ при $T = 700$ К; $n_e^T \approx 10^{19}$ см $^{-3}$ [86], $N_{ac} \approx 10^{18}$ см $^{-3}$. Сделанные оценки в этой области температур типичны практически для всех полупроводников (разумеется, с учетом типа термических уровней, создаваемых термическим беспорядком).

Численные оценки обоих вкладов в поглощение звука для германия показывает, что в области своих максимумов они по порядку величины одинаковы и составляют на частоте $\approx 10^8$ Гц до десяти дБ/см (если положить $\Lambda^e = 17$ эВ, $n_e = 10^{18}$ см $^{-3}$, $n_e^T = 10^{17}$ см $^{-3}$, $\Omega_{ll} = 10^{-23}$ см 3). Поэтому их экспериментальное отделение достаточно сложно, учитывая, что время жизни носителей может меняться от образца к образцу и достаточно трудно оценить коэффициент,

связывающий концентрацию конкретного типа термического беспорядка с количеством термических уровней в зоне.

В работе [88], в которой измерялось поглощение звука вплоть до 1200 К в кремнии и германии на частотах 10^5 и $3 \cdot 10^5$ Гц, обнаруженные для продольных волн, распространяющихся в направлении [111], два максимума α были приписаны деформационному взаимодействию по (35) (более низкотемпературный максимум) и релаксации атомов растворенного кислорода по (28). Сам факт наблюдения максимума коэффициента поглощения звука при $T = 670$ К на частоте 10^5 Гц дает для времени релаксации оценку 10^{-5} с, а из температурного смещения максимумов удалось оценить показатель экспонента во времени релаксации, который оказался равным ≈ 1 эВ.

В других экспериментах [70] также измерено поглощение звука в германии и кремнии, но на продольных и сдвиговых волнах, распространяющихся в направлении [100], и на более высоких частотах 10^7 — 10^8 Гц. Образцы, использованные для измерений, имели проводимость n- и p-типов с плотностью подвижных носителей при комнатной температуре 10^{14} — 10^{17} см $^{-3}$, плотность дислокаций во всех образцах, определенная с поверхности, не превышала 10 см $^{-2}$, что позволяло не учитывать дислокационный вклад.

Результаты измерений в кратком изложении сводятся к следующему (см. также рис. 4):

- 1) с ростом температуры поглощение звука увеличивается;
- 2) тип ультразвуковых колебаний, а также направление их распространения не изменяют температурной зависимости α ;
- 3) с повышением частоты коэффициент поглощения звука в кремнии уменьшается; в германии наблюдается такая же тенденция, но она выражена гораздо слабее, в нем частотная зависимость в первом приближении отсутствует;
- 4) повышение частоты не изменяет температурного коэффициента, а изменяет температуру, при которой начинается заметное изменение α с нагреванием;
- 5) знак носителей тока, а также концентрация легирующих примесей в пределах точности эксперимента не изменяют температурного коэффициента α , а изменяют температуру, при которой начинается его заметный рост; влияние легирующих примесей возрастает с понижением частоты.

Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют о большой эффективности электрон-дефектного взаимодействия. Действительно, деформационное взаимодействие в кремнии и германии существенно анизотропно в силу многодолинности зоны проводимости, чего не видно из рис. 4. Кроме того, весьма слабое влияние легирования не согласуется с механизмом, в котором в качестве времени релаксации выступает время жизни носителей, тем более что в этой области температур все мелкие примеси ионизованы.

Вместе с тем в рамках электрон-дефектного механизма взаимодействия ориентационная зависимость $\alpha_{e,d}$ определяется формой характеристической

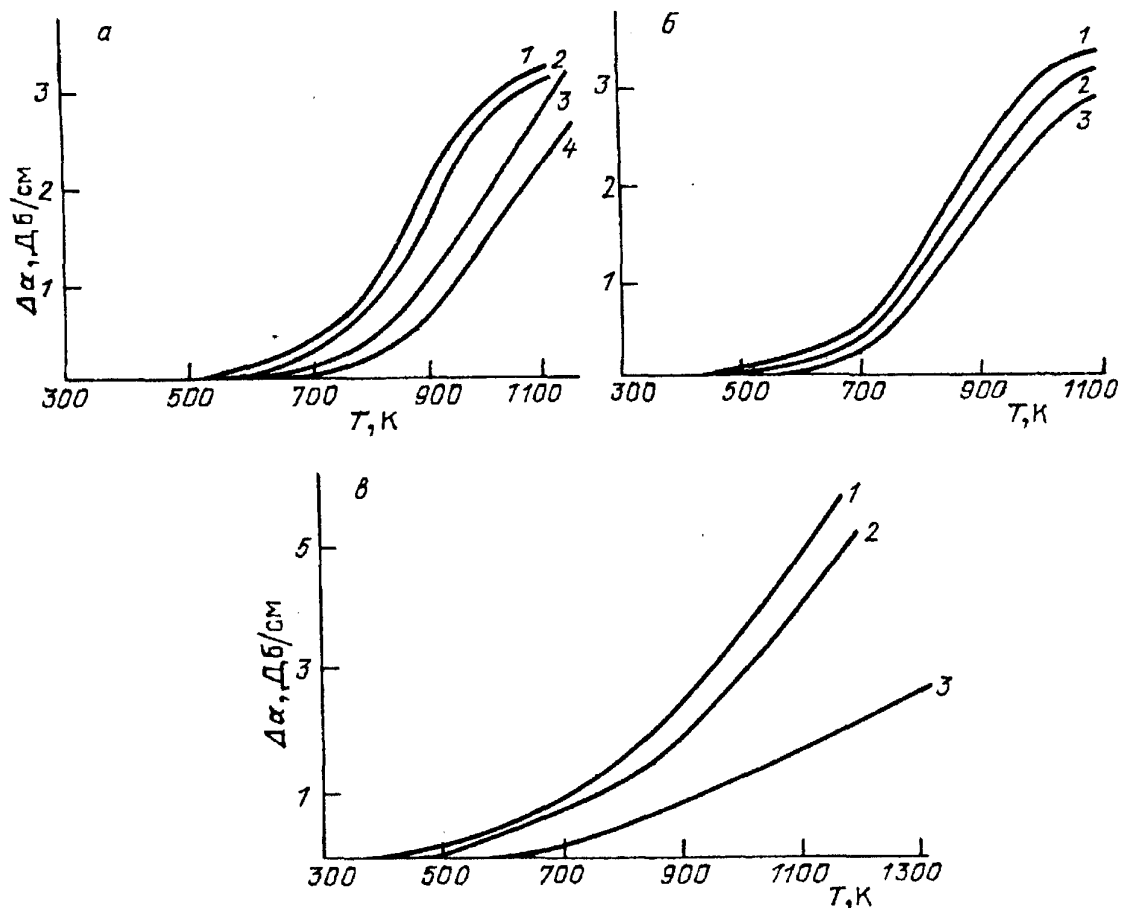


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента поглощения звука в полупроводниках на продольных волнах, *a* — Ge. 1, 3 — направление распространения [111], 2, 4 — направление распространения [100]; 1, 2 — частота 15 МГц; 3, 4 — частота 85 МГц. *б* — Ge. 1 — $n_0 = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, 2 — $p_0 = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, 3 — $p_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$; частота 15 МГц. *в* — Si. 1 — 15 МГц, 2 — 25 МГц, 3 — 55 МГц

поверхности Ω_{ik} , которая для простых решеток, вероятно, близка к сферической. Слабое влияние легирования также понятно, так как в области достаточно высоких температур, когда механизм работает, проводимость таких полупроводников, как кремний и германий, собственная.

Поэтому можно думать, что наблюдавшиеся в [88] релаксационные максимумы также обязаны электрон-дефектному поглощению, тем более что характерное время релаксации $\approx 10^{-5}$ с хорошо согласуется с оценками для времени жизни термических дефектов при этих температурах.

В рамках электрон-дефектного взаимодействия можно объяснить и специфическую частотную зависимость α в кремнии, так как известно [87], что в противоположность германию, у которого источником термических акцепторных уровней являются моновакансии, образование термических донорных уровней в кремнии связывается с созданием комплекса примесь — вакансия. Поэтому в кремнии возникший термический локальный беспорядок не может сразу создать термический уровень в запрещенной зоне. В этом случае стандартное кинетическое уравнение должно быть модифицировано, чтобы учесть ве-

роятность образования термического уровня за время жизни локального беспорядка. Если считать, что характерное время создания уровня имеет смысл времени сближения примесного атома с термическим дефектом на расстояния, необходимые для создания комплекса, а трансляционное движение совершается в виде некоррелированных скачков и расположение примесей случайное, то согласно [70] частотная зависимость α оказывается близкой к экспоненциальной и изменяющейся в функции от температуры.

Поглощение звука при высоких температурах, обладающее сходными специфическими проявлениями, наблюдалось также в непьезоактивных направлениях в образцах CdS, проводимость которых при комнатных температурах составляла $10^{-8}—10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Попутно отметим, что другие проявления локального беспорядка в полупроводниках, несвязанные с локальными токами, оказываются малоэффективными. В частности, изменение средней концентрации ионизованных носителей локального беспорядка в поле упругой волны, как и изменение средней концентрации подвижных носителей заряда, дает соответствующий вклад в свободную энергию кристалла и может рассматриваться в качестве релаксационных переменных в духе проведенного выше рассмотрения. Однако величина коэффициента поглощения звука, связанного с этим механизмом, например, в кремнии и германии оказывается малой вследствие малой концентрации точечных дефектов, так как независимо от глубины энергетического уровня, создаваемого точечными дефектами в запрещенной зоне, зависимость химического потенциала от концентрации свободных носителей заряда, возбужденных в зону проводимости (в валентную зону) благодаря термическим уровням, может быть представлена в обычном для примесного полупроводника виде $\sim \ln(Bc)$ (c совпадает с концентрацией точечных дефектов, если все термические уровни ионизованы, B — слабая функция температуры, в первом приближении не зависящая от деформации и концентрации носителей), а α определяется производными химического потенциала.

Мощным источником возмущения электронной подсистемы является продольное электрическое поле E , сопровождающее упругую волну, распространяющуюся в пьезоактивных направлениях в пьезополупроводниках. Пьезоактивными мы будем называть направления в пьезоэлектриках, в которых распространяющаяся упругая волна создает электрическое поле, имеющее выраженную продольную компоненту, так как эффективное электроупругое взаимодействие возникает за счет стремления, например, электронной подсистемы экранировать продольные электрические поля [82—85]. Эффективность такого взаимодействия много сильнее, чем у рассмотренных выше механизмов, что позволяет использовать его для исследования свойств кристаллов, обладающих и слабым пьезоэффектом.

Стандартная система уравнений включает в себя волновое уравнение, уравнения непрерывности для плотности тока j и электрической индукции $D^{(el)}$, а также соответствующие выражения для плотности тока и индукции в присут-

ствии волны. Конкретный вид уравнений зависит от того, моно- или биполярным является рассматриваемый полупроводниковый кристалл.

Роль локального беспорядка при его малых концентрациях сводится к созданию в запрещенной зоне локальных уровней, которые выступают как центры захвата или рекомбинации. Эти вопросы многократно обсуждались в обзорах и в оригинальных работах в связи с проблемами использования пьезополупроводников для усиления звука и построения акустоэлектронных приборов. Достаточно большую библиографию и обсуждение различных аспектов можно найти, например, в [24,33, 89—92].

Аналогичные проблемы обсуждались и в случае существенно более слабого в длинноволновом частотном диапазоне взаимодействия через деформационный потенциал для моно- и биполярных примесных полупроводников без и в присутствии центров рекомбинации и прилипания; см., например, [93,97]. Так как конкретная зонная структура в присутствии индивидуального локального беспорядка может варьироваться весьма широко, чрезвычайно полезным оказывается общее соотношение, полученное в [97], когда концентрация носителей поля не зависит от координаты, путем подсчета мощности, выделяемой в единице объема в единицу времени. Вычисляя проводимость кристалла для различных случаев устройства запрещенной зоны, можно получить выражение для коэффициента поглощения звука в виде

$$\alpha_e = K_{EE}^2 \frac{1}{2s} \frac{\operatorname{Re}(\sigma/\epsilon)}{[1 + \operatorname{Im}(\sigma/\epsilon\omega)]^2 + [\operatorname{Re}(\sigma/\epsilon\omega)]^2}, \quad (37)$$

где K_{EE} — коэффициент электроупругой связи, легко выражаемой либо через пьезопостоянные, либо константы деформационного взаимодействия, σ — электропроводность, ϵ — диэлектрическая проницаемость.

С ростом концентрации локального беспорядка в полупроводниках возможно возникновение крупномасштабного (по сравнению со средним расстоянием между носителями беспорядка) потенциала, связанного с флуктуациями концентрации беспорядка. Этот потенциал оказывается особенно существенным, если беспорядок создается донорными и акцепторными примесями близких концентраций, т.е. когда имеет место компенсация [74,75]. В результате распределение подвижных носителей заряда по объему становится неоднородным.

Если считать длину свободного пробега носителей много меньшей, чем характерные размеры флуктуаций, а последние много меньшими длины упругой волны, то это позволяет воспользоваться гидродинамическим описанием. Кроме того, предположение о том, что длина свободного пробега носителей заряда много меньше, чем характерные размеры электрических неоднородностей, эквивалентно утверждению, что в кристалле существуют более эффективные механизмы рассеяния носителей, не связанные с флуктуациями, например фононные. Это дает возможность считать, что подвижность и коэффициент диффузии носителей не являются функцией координат. В таком приближении

основная система уравнений, описывающая взаимодействие упругих волн с подвижными носителями заряда, сохраняется, как в однородном случае, но уравнения содержат случайные функции координат: концентрацию носителей заряда $n_e(\mathbf{r})$ и случайное внутреннее электрическое поле $E_i(\mathbf{r})$, т.е. являются стохастическими.

Такая задача для пьезополупроводников n-типа рассматривалась в разных приближениях в [98—101], так как экспериментально (см. ниже) наиболее подробно изучены эти эффекты в пьезополупроводниках CdS, CdSe. Формулы легко обобщаются на случай взаимодействия через электронный деформационный потенциал, если учесть, что в случае пьезовзаимодействия мгновенное (затравочное) значение энергии взаимодействия упругой волны с подвижными носителями заряда равно

$$U'_{\text{int}} = q_{\text{eff}} \int \beta_{ik,m} u_{ik} dx_m, \quad (38a)$$

а в случае деформационного взаимодействия

$$U''_{\text{int}} = \Lambda_{ik}^e u_{ik}, \quad (38б)$$

где q_{eff} — эффективный электрический заряд носителей, x_m — декартова координата, $\beta_{ik,m}$ — пьезоэлектрический тензор.

Если возможно разбить пьезоэлектрическое поле, создаваемое пьезоактивной упругой волной на две составляющие — регулярную $\langle E \rangle$ и флуктуирующую $\tilde{E}$ с $\langle \tilde{E} \rangle = 0$, то легко показать, что так как в реальных пьезополупроводниках $(U'_{\text{int}})^2 / (U''_{\text{w}})^2 \approx K_{\text{EE}}^2 \ll 1$ (U_{w} — упругая энергия распространяющейся волны), волновое уравнение содержит только $\langle E \rangle$:

$$\rho \partial^2 u / \partial t^2 = c_{33} \partial^2 u / \partial x_3^2 - \beta \partial \langle E \rangle / \partial x_3, \quad (39)$$

где u — смещение в волне, x_3 — пьезоактивное направление в кристалле, и волновое уравнение записано в виде проекции на это направление, $\langle \dots \rangle$ означает статистическое усреднение по большому по сравнению с размером флуктуации концентрации примесей объему.

Поэтому различные подходы различаются приближениями, в которых вычисляется $\langle E \rangle$. Так, в [98,99] коэффициент поглощения звука вычислен в рамках метода эффективной среды. Получающиеся выражения оказываются достаточно громоздкими, и обозримыми их удастся сделать в линейном по $\langle \delta n_e^2 \rangle / \langle n_e \rangle^2 \ll 1$ приближении $\langle \delta n_e^2 \rangle = \langle (n_e - \langle n_e \rangle)^2 \rangle$ при $(r_{\text{ДН}} / r_{\text{П}})^2 \ll 1$ ($r_{\text{ДН}}$ — радиус экранирования Дебая — Хюккеля, $r_{\text{П}}$ — характерный размер неоднородностей).

Основными выводами работы явилось доказательство того, что наличие неоднородностей в распределении свободных носителей уменьшает коэффициент поглощения на величину, пропорциональную $\langle \delta n_e^2 \rangle / \langle n_e \rangle^2$. Кроме того, было показано, что при $\omega_{\text{д,е}} \gg \omega$ частотная зависимость коэффициента поглощения звука определяется не средней электропроводностью кристалла $\langle \sigma \rangle$, а эффективной σ_{eff} , под которой понимается [102]

$$\langle j \rangle = \sigma_{\text{eff}} \langle E \rangle. \quad (40)$$

Для легированного компенсированного полупроводника, например, [102]

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\langle \delta n_e^2 \rangle / \langle n_e \rangle^2}{1 - i\omega\tau_M} \right), \quad (41)$$

где σ_0 — электропроводность на постоянном токе, а τ_M — максвелловское время рассасывания сгустков зарядовой плотности, равное ε/σ_0 .

Другой подход был использован в [100]. Там была получена система из двух точных уравнений для $\langle E \rangle$ и $\tilde{E}$, которые затем решались приближенно для характерных частных случаев. Для очень малых размеров флуктуаций таких, как $r_{\text{fl}}^2 \ll \langle \tau_M \rangle D_e$, коэффициент поглощения звука оказался равным

$$\alpha'_{e,n} = \frac{1}{2} \frac{K_{EE}^2}{s} \frac{\omega^2 \langle \tau_M \rangle (1 - b_1)/(1 + b_2)}{1 + [\omega^2 \langle \tau_M \rangle^2 (1 - b_1)^2/(1 + b_2)^2]}; \quad (42)$$

здесь $b_1 = \mu_e^2 \Delta_E^2 l_E / D_e s$; $b_2 = \Delta_n^2 l_n^2 / D_e \langle n_e \rangle^2 \langle \tau_M \rangle$, а функция корреляции для флуктуаций внутреннего электрического поля и концентрации носителей соответственно приняты экспоненциальными:

$$\psi_E = \Delta_E^2 \exp(-r/l_E), \quad \psi_n = \Delta_n^2 \exp(-r/l_n),$$

Δ_E , Δ_n , l_E , l_n — дисперсии и радиусы корреляции соответствующих величин.

Из формулы (42) видно, что при наличии флуктуаций малых размеров условие наблюдения максимума $\alpha(\omega\tau_M)$ отличается от однородного случая, хотя высота максимума не изменяется.

Если $b_1 \ll 1$ и $b_2 \ll 1$ из-за малых радиусов корреляции, то формула (42) переходит в известную для однородного пьезополупроводника [85]. Такая ситуация реализуется в сильнолегированных некомпенсированных материалах, в которых за счет высокой концентрации носителей экранирование, осуществляемое линейно, приводит к дебаевским радиусам, не превышающим первые десятки ангстрем.

Если типичные размеры флуктуации достаточно велики, так что

$$D_e d^2 \tilde{E} / dx^2 \ll \tilde{E} / \langle \tau_M \rangle,$$

то коэффициент поглощения звука существенно отличается от $n_e = \text{const}$:

$$\alpha''_{e,n} = \frac{1}{2} \frac{K_{EE}^2}{s} \frac{\omega^2 \langle \tau_M \rangle (1 - 2b_3 + b_4)/(1 + b_4)^2}{1 + [\omega^2 \langle \tau_M \rangle^2 (1 - b_4)^2/(1 + b_4)^2]}, \quad (43)$$

где

$$b_3 = \mu_e^2 \Delta_E^2 s^{-2} [1 + (\omega^2 \langle \tau_M \rangle^2)^{-1}]^{-1},$$

$$b_4 = \frac{(\mu_e^2 \Delta_E^2 / s^2) - (\Delta_n^2 / \omega^2 \langle \tau_M \rangle^2 \langle n_e \rangle^2)}{1 + (\omega^2 \langle \tau_M \rangle^2)^{-1}}.$$

В отличие от однородного распределения носителей условие максимума поглощения при наличии крупномасштабного потенциала приобретает вид

$$\omega \langle \tau_M \rangle = (1 + b_3)/(1 - b_4), \quad (44)$$

т.е. может быть смещено от $\omega \langle \tau_M \rangle = 1$ в сторону больших и меньших значений

сквозной электропроводности на постоянном токе. Там же исследовалась возможность усиления звука в сильнолегированных пьезополупроводниках тянущим постоянным электрическим полем E_0 . Оказалось, что при достаточно мелкомасштабных по размеру флуктуациях внутреннего поля и концентрации носителей усиления звука возможно, хотя и в несколько больших, чем $\mu E_0 = s$ (однородный случай), тянущих полях. При достаточно крупномасштабных флуктуациях (второе условие) наблюдение усиления звука может быть сильно затруднено, и смена знака $\alpha''_{e,n}$ не наступает, даже если μE_0 намного больше s .

В работе [101] предпринята попытка продвинуться в сторону больших по размеру неоднородностей, когда $\omega r_{fl}/s \lesssim 1$.

Главным результатом работы явилось доказательство, что, по крайней мере в приближении $\langle \delta n_e^2 \rangle / \langle n_e \rangle^2 \ll 1$, среднее самосогласованное электрическое поле по-прежнему выражается через продольную составляющую высокочастотной эффективной электропроводности $\sigma_{eff}^{||}(\mathbf{k}, \omega, r_{fl})$:

$$\langle E \rangle = i\omega \beta u / (\sigma_{eff}^{||} - i\omega \epsilon),$$

хотя имеет место геометрическая дисперсия $\sigma_{eff}^{||}$.

Подставляя последнее выражение в (39) и выполняя стандартные операции, находим

$$\alpha'''_{e,n} = \frac{K_{EE}^2}{2s} \frac{\omega^2 \langle \tau_M \rangle [b_5 - (kR_1)^2]}{[\omega \langle \tau_M \rangle - (b_6 - kR_2)^2]^2 + [b_5 - (kR_1)^2]^2}, \quad (45)$$

$$b_5 = \operatorname{Re} \frac{\sigma_{eff}^{||}(\omega, 0)}{\sigma(0)}, \quad b_6 = \operatorname{Im} \frac{\sigma_{eff}^{||}(\omega, 0)}{\sigma(0)},$$

$$R_1^2 = \left(\frac{r_{fl}}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{15} \frac{1}{1 + \omega^2 \langle \tau_M \rangle^2} - r_{dif}^2 \frac{1 - \omega^2 \langle \tau_M \rangle^2}{(1 + \omega^2 \langle \tau_M \rangle^2)^2},$$

$$R_2^2 = \left(\frac{r_{fl}}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{15} \frac{\omega \langle \tau_M \rangle}{1 + \omega^2 \langle \tau_M \rangle^2} - r_{dif}^2 \frac{2\omega \langle \tau_M \rangle}{(1 + \omega^2 \langle \tau_M \rangle^2)^2},$$

$$\Delta s_{e,n} = \frac{K_{EE}}{2} s \frac{\omega \langle \tau_M \rangle [\omega \langle \tau_M \rangle - (b_6 - kR_2)^2]}{[\omega \langle \tau_M \rangle - (b_6 - kR_2)^2]^2 + [b_5 - (kR_1)^2]^2},$$

$$r_{dif}^2 = \frac{\epsilon D_e}{\langle \sigma(0) \rangle};$$

$\langle \sigma(0) \rangle$ — средняя электропроводность на постоянном токе.

Другой подход для учета влияния крупномасштабного потенциала, создаваемого флуктуациями беспорядка на акустические свойства СиЛП, был предложен в [103], где статистическое усреднение по объему заменено усреднением по энергиям E , отсчитанным от бывшего дна зоны проводимости (в нелегированном кристалле) на основании эргодической гипотезы [104].

Известно, что многие свойства СиЛП успешно объяснены в рамках модели искривленных зон [74]. Это искривление дна зоны проводимости возникает из-за пространственного крупномасштабного потенциала, создаваемого флук-

туациями концентрации, например, доноров в полупроводнике *n*-типа. Среднеквадратичное значение случайного потенциала $\langle V \rangle$ и радиус типичных флуктуаций R_{fl} могут быть оценены по формуле [74]

$$\langle V \rangle = q_e N_t^{2/3} / \epsilon n_e^{1/3}, \quad R_{fl} = N_t^{1/3} / n_e^{2/3}, \quad (46)$$

где N_t — суммарная концентрация доноров и акцепторов. Отсюда видно, что с ростом суммарной концентрации беспорядка, а также с ростом компенсации размах изменений крупномасштабного потенциала возрастает, и искривленное дно зоны проводимости может пересекать уровень химического потенциала ξ , равный $m_\xi \langle V \rangle$ (m_ξ — коэффициент). В этих областях происходит локализация подвижных носителей и возникают в *n*-полупроводнике электронные капли. Поглощение звука электронами в каплях было рассмотрено в [105].

Наряду с локализованными носителями в полупроводнике имеются электроны, способные принимать участие в проводимости на постоянном токе по металлическому типу (безактивационно). Эти электроны находятся на уровне протекания E_{per} , под которым понимают минимальную энергию, которой должны обладать электроны, чтобы иметь возможность, двигаясь по классически разрешенным траекториям, пройти сквозь случайный потенциальный рельеф бесконечно большие расстояния. Численные расчеты показывают, что $E_{per} \approx m_\xi \langle V \rangle$ ($m_\xi' < m_\xi$). Электроны на уровне протекания, в первом приближении, ведут себя, как в однородном образце, хотя заведомо ясно, что, поскольку траектория движения на уровне протекания достаточно сложная, условия образования электронных сгустков в пьезоэлектрическом поле затруднены.

Поэтому в СиЛП с компенсацией в простейшем случае нужно рассматривать два источника поглощения звука: носители на уровне протекания и носители, локализованные в каплях.

Рассмотрим сначала вклад нелокализованных носителей заряда. В произвольном неоднородном случае, комбинируя уравнение непрерывности для индукции и тока с учетом электрического уравнения состояния для пьезоэлектрика, можно получить для самосогласованного электрического поля E созданного волной:

$$i\omega \left(\epsilon E + \beta \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} \right) = q_e \mu_e n_e(\mathbf{r}) E + \\ + \frac{D_e \nabla_x n_e(\mathbf{r})}{4\pi n_e(\mathbf{r})} \nabla_x \left(\epsilon E + \beta \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} \right). \quad (47)$$

В общем случае решение уравнения (47) относительно E — достаточно сложная задача (некоторые частные случаи решения рассмотрены выше). Однако если коэффициент диффузии мал либо градиенты, создаваемые заряженными неоднородностями таковы, что последним слагаемым в правой части можно пренебречь, то коэффициент поглощения звука оказывается зависящим только от $n_e(\mathbf{r})$ и усреднение по энергиям, соответствующим всевозможным конфигурациям примесей, легко выполняется. Для гауссова распределения

случайного потенциала (см. [74, 103], а также [100]) находим

$$\alpha_{e,n}^{(IV)} = \frac{\omega k_B T}{\langle V \rangle} \frac{K_{EE}^2}{2s} \exp\left(-\frac{E_{per}^2}{\langle V \rangle^2}\right) \times \\ \times \arctg \frac{\omega \tau_{per} \{\exp[(\sqrt{2}\langle V \rangle - E_{per})/k_B T] - 1\}}{1 + \omega^2 \tau_{per}^2 \exp[(\sqrt{2}\langle V \rangle - E_{per})/k_B T]}, \quad (48)$$

где

$$\tau_{per} = \frac{\varepsilon}{q_e \mu_e N_{per}} \exp[(-\xi + E_{per})/k_B T],$$

τ_{per} , N_{per} — время релаксации и плотность состояний на уровне протекания. Формула (48) показывает, что учет только неоднородности электронной плотности существенно уменьшает величину коэффициента поглощения и изменяет зависимость α от частоты и электропроводности, если $\langle V \rangle/k_B T > 1$. Более того, в отличие от однородного полупроводника вариация частоты и электропроводности дают различные условия наблюдения максимума. В функции от частоты α имеет максимум при $\omega \tau_{per} = \exp(-\langle V \rangle/k_B T)$, а в функции от температуры условие максимума α будет

$$\omega \tau_{per} = \left(1 + \frac{2,1\langle V \rangle}{E_{per} - \xi} - \xi\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{per} - \xi + 2,1\langle V \rangle}{2k_B T}\right). \quad (49)$$

Из соотношения (49) ясно, что в полупроводнике со случайным крупномасштабным потенциалом изменение α температурой либо освещением при наличии фоточувствительности дает существенно разные результаты. Выполняя измерения α на нескольких частотах и добиваясь наблюдения максимума α , можно получить оценку для среднеквадратичного значения случайного потенциала.

Рассмотрим теперь поглощение звука носителями, локализованными в каплях [105]. При наличии электронных капель необходимо учитывать их поляризуемость P_{dr} в пьезоэлектрическом поле волны. Согласно [106] поляризуемость одной капли объемом $\tilde{V}_{dr}$ сферической формы, содержащей заряды q_{dr} с концентрацией $n_{e,dr}$ и подвижностью $\mu_{e,dr}$, равна

$$P_{dr} = i\varepsilon \frac{\sigma_{dr}/\omega}{3\varepsilon + (i\sigma_{dr}/\omega)}, \quad \sigma_{dr} = q_{dr} \mu_{e,dr} n_{e,dr},$$

а вектор поляризации p_{dr} соответственно

$$p_{dr} = \tilde{V}_{dr}(n_e/n_{e,dr})P_{dr}E.$$

Если считать, что все капли имеют одинаковую плотность локализованных носителей, то стандартный расчет коэффициента поглощения звука дает [105]

$$\alpha_{e,dr} = \frac{K_{EE}^2}{2s} \frac{\langle n_{e,dr} \rangle}{n_{e,dr}} \frac{\omega^2 \tau_{dr}}{1 + \omega^2 \tau_{dr}^2}, \quad \tau_{dr} = \frac{3\varepsilon}{\sigma_{dr}}, \quad (50)$$

где $\langle n_{e,dr} \rangle$ — средняя плотность локализованных в каплях электронов ($\langle n_{e,dr} \rangle + \langle n_{e,per} \rangle = \langle n_e \rangle$, $\langle n_{e,per} \rangle$ — средняя плотность электронов на уровне протекания). Отсюда видно, что акустические измерения, особенно при низких

температурах, когда концентрация электронов на уровне протекания мала, могут служить эффективным инструментом для нахождения параметров электронных капель без нанесения электродов на образец. Так, в области $\omega\tau_{dr} = 1$ при $\langle n_{e,dr} \rangle / n_{e,dr} = 0,01$ на частоте 10^9 Гц $\alpha \approx 30$ дБ/см. Отметим, что аналогичный механизм поглощения энергии имеет место и при измерениях с СВЧ электромагнитных волн [102].

Отметим, что в реальном компенсированном СиЛП концентрации локализованных носителей в каплях существенно различные. Поэтому (50) необходимо усреднить по $n_{e,dr}$, которая изменяется в зависимости от размера капель. Если считать функцию распределения ям по глубине гауссовой, то можно через нее выразить радиус ямы [107] и провести усреднение. В полученных формулах, как и в (47), появляется $\arctg(\omega\tau_{dr})$, который при узких распределениях переходит в релаксационную зависимость. При изучении температурных зависимостей коэффициента поглощения звука, связанного с каплями, нужно иметь в виду два обстоятельства, отмеченные в [107]. Во-первых, с ростом температуры вырожденное состояние электронов в капле сменяется на невырожденное. Так, по оценкам [107] в n-InSb при $n_e \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ температура вырождения составляет ≈ 30 К. Во вторых, с ростом температуры изменяется радиус ямы и, следовательно, концентрация носителей в капле. Так, при глубине ям $\approx k_B T$ радиус капли пропорционален T^2 . При более высоких температурах радиус капли растет медленнее. Кроме того, как отмечено в [107], с ростом температуры увеличивается энергия активации электронов из капли на уровень протекания, что изменяет время установления равновесия между уровнем протекания и каплями.

В области промежуточных температур измеряемый коэффициент поглощения в первом приближении должен представлять собой сумму вкладов (48) и (50).

Однако необходимо учитывать, что при наличии электронных капель при конечных температурах существует вероятность термического перехода электронов из капель на уровне протекания, в результате чего в каплях появляются вакантные места, и капля будет вести себя как многозарядовый центр.

Теперь из возникшего на уровне протекания полупроводники n-типа сгустка электронов окажется подвижной только доля f_e , так как часть электронов сгустка будет захвачена каплями и на время $\tau_{per,dr}$ выведена из сгустка на уровне протекания. Эти процессы аналогичны влиянию ловушек на поглощение звука (см. библиографию в [24]), и для коэффициента поглощения звука электронами на уровне протекания можно воспользоваться формулой, полученной в [108] для однородного полупроводника при наличии центров прилипания:

$$\alpha_{e,n}^{(V)} = \frac{K_{EE}^2 \omega}{2s} \times \\ \times [\omega \langle \tau_M \rangle + a_1 (a_2 f_e \omega^2 \langle \tau_M \rangle \tau_{d,e} + a_1 \omega \langle \tau_M \rangle)] \times$$

$$\times [(\omega\langle\tau_M\rangle - a_1)^2 + (1 + a_2 f_e \omega^2 \langle\tau_M\rangle \tau_{d,e} + \omega\langle\tau_M\rangle a_1)^2]^{-1}, \quad (51)$$

$$a_1 = \frac{\omega \tau_{\text{per,dr}}(1 - f_e)}{f_e + \omega^2 \tau_{\text{per,dr}}^2}, \quad a_2 = \frac{f_e^2 + \omega^2 \tau_{\text{per,dr}}^2}{f_e(f_0 + \omega^2 \tau_{\text{per,dr}}^2)},$$

$$\tau_{d,e} = \omega_{d,e}^{-1}.$$

Здесь необходимо подчеркнуть, что в неоднородном полупроводнике влияние процессов захвата проявляется сильнее, чем в однородном материале, так как $n_{e,k}$ в каплях разные и имеется распределение капель по размерам. Поэтому пространственный градиент электронной плотности будет определяться не длиной волны звука, а расстоянием между каплями l_{dr} , что для $\tau_{d,e}$ дает оценку $4\pi^2 D_e / \omega^2 l_{\text{dr}}^2$, увеличивающую в λ / l_{dr} раз $\tau_{d,e}$.

В результате коэффициент поглощения, связанный с электронами на уровне протекания, уменьшается еще больше по сравнению с однородным случаем.

В ряде работ [109, 110] исследовалось влияние на поглощение звука другой модели беспорядка в пьезополупроводниках, в которой предполагалось, что беспорядок реализуется в виде чередующихся слоев с различной электропроводностью. Как известно [111], в такой ситуации на границах областей из-за необходимости обеспечить граничные условия для электростатической индукции при скачкообразном изменении σ возникает избыточный заряд и, как следствие, при изменении знака внешнего переменного электрического поля, сопровождающего упругую волну, наблюдается поляризационный релаксационный процесс. В результате изменяется поглощение пьезоактивной волны, а также местоположение максимума α . Слабостью модели является требование скачкообразного изменения σ , так как чем плавнее переход от одной области к другой, тем меньше эффект. В естественных материалах такие границы, вероятно, реализуются при двойниковании, так как трудно предположить, что на границах флуктуационных неоднородностей они имеют место.

Экспериментальное влияние беспорядка на поглощение звука было выявлено в [112], а затем изучалось в [103, 113—115], хотя на возможное неконтролируемое проявление микрон неоднородностей неоднократно указывалось раньше [116—118].

В [112] изучалось поглощение звука в пьезоактивных направлениях на продольных и сдвиговых волнах в сульфиде кадмия, сильно легированном медью ($c = 10^{-3}$), когда концентрация подвижных носителей заряда, а значит, электропроводность на постоянном токе регулировались либо освещенностью, либо температурой. В результате было установлено, что, несмотря на заведомое выполнение условия $\omega\langle\tau_M\rangle = 1$ и отсутствие влияния ловушечных уровней (за счет выбора частоты измерений), не удавалось наблюдать максимумы $\alpha(\sigma)$ в соответствии с теорией, построенной для однородных образцов [84, 85].

Эти эксперименты были продолжены в [112, 113], а также в [114, 115]. Так, в [102] измерялся коэффициент поглощения звука на частотах $10^7 - 10^8$ Гц в монокристаллах сульфида и селенида кадмия на продольных и сдвиговых вол-

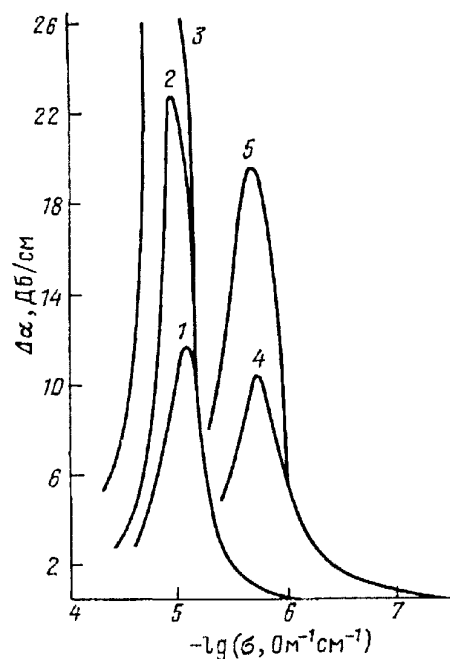


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения звука в фоточувствительном кристалле CdS от электропроводности. 1—3 — σ изменяется температурой, 4, 5 — σ изменяется освещением; 1, 4 — 15 МГц, 2, 5 — 2,5 МГц, 3 — 55 МГц

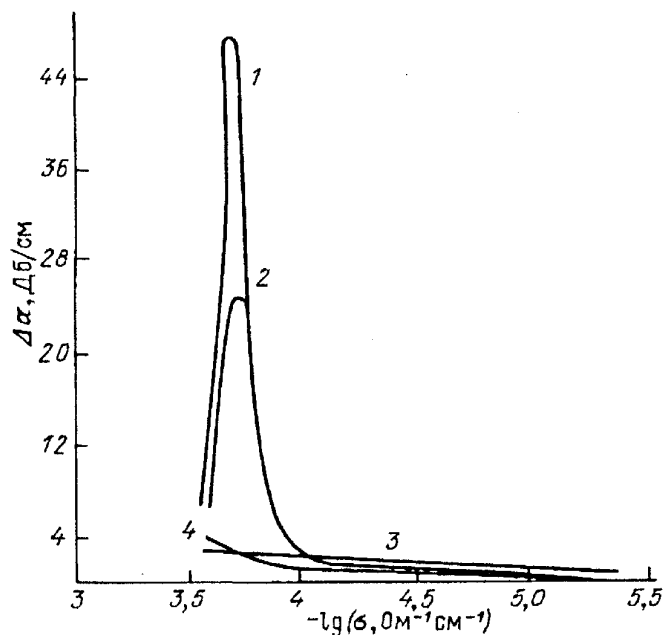


Рис. 6. То же, что на рис. 5. 1, 2, 4 — σ изменяется температурой, 3 — σ изменяется освещением; 1 и 2, 3 — пьезоактивное направление распространения, 55 МГц и 25 МГц соответственно; 4 — непьезоактивное направление распространения, 25 МГц

нах. Условие $\omega\tau_{d,e} \ll 1$ выполнялось с большим запасом (в этих кристаллах $\tau_{d,e} \approx 10^{-10}$ с) и обеспечивало отсутствие влияния на результаты измерения со стороны ловушечных уровней, создаваемых локальным беспорядком. Темновая электропроводность образцов CdS составляла 10^{-7} — 10^{-10} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, а для CdSe 10^{-8} — 10^{-9} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Изменением освещенности удавалось увеличить электропроводность до 10^{-3} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, что обеспечивало изменение $\omega\langle\tau_M\rangle$ в широких пределах от $\omega\langle\tau_M\rangle \ll 1$ до $\omega\langle\tau_M\rangle \gg 1$. Изменения температуры в пределах 300—900 К позволяли регулировать σ для изменений $\omega\langle\tau_M\rangle$ в тех же пределах.

В результате измерений было установлено, что существовала большая группа образцов, в которых хотя и наблюдался максимум α на продольных и сдвиговых волнах, распространяющихся в пьезоактивных направлениях, но положения максимумов по шкале σ при $\omega = \text{const}$ являлись сильной функцией способа изменения σ — освещением или температурой (рис. 5). Более того, была обнаружена группа образцов, в которых при регулировании σ освещением не удавалось зафиксировать максимумов α ни на продольных, ни на сдвиговых волнах, хотя необходимое условие для однородных образцов $\omega\langle\tau_M\rangle = 1$ выполнялось. В то же время регулирование температуры позволяло наблюдать максимум α , хотя и не при условии $\omega\langle\tau_M\rangle \approx 1$ (рис. 6).

Измерения $\sigma(\omega)$ также показали сильную частотную зависимость, хотя,

очевидно, частоты измерений были много ниже, чем частоты релаксации импульсов электронов. С ростом температуры дисперсии электропроводности уменьшается, а в области температур 600—700 К исчезает. Все эти экспериментальные результаты могут быть интерпретированы в духе изложенной выше теории как проявление крупномасштабного потенциала, так как микроскопическая однородность образцов контролировалась электродондовым методом. Внутреннее электрическое поле, создаваемое локальным беспорядком, приводит к расфазировке электронных сгустков, возникающих под действием пьезоэлектрического поля упругой волны. Соответственно поглощение звука в отличие от однородного случая уже не характеризуется однозначно временами $\langle \tau_M \rangle$ и $\tau_{d,e}$, и зависимость $\alpha(\sigma)$ перестает быть экстремальной, т.е. пьезоэлектрическое поглощение звука подвижными носителями становится плохо выделяемым экспериментально.

Также косвенным подтверждением микронеоднородности образцов являлась наблюдавшаяся в этих образцах долговременная релаксация фотопроводимости, так как в соответствии с [119,120] крупномасштабный потенциал препятствует рекомбинации фотовозбужденных носителей и увеличивает время релаксации.

Общие особенности фотопоглощения звука в неоднородных пьезополупроводниках обсуждались в [24].

В [115] измерения пьезоактивного коэффициента поглощения звука в CdS и CdSe, в которых также наблюдалось несоответствие экспериментального фотопоглощения звука с теорией для однородных материалов, были сопоставлены с результатами прямых наблюдений структуры на электронном микроанализаторе. Установлена корреляция между отмечавшимися акустическими эффектами и поверхностными скоплениями примесей. Причем в образцах, где отличия теории для однородных образцов не превышали 30—40 %, поверхностная плотность скопления достигала 10^3 см^{-2} . Там же отмечается, что в образцах с наиболее сильным проявлением неоднородностей наблюдается аномально большая реальная часть диэлектрической проницаемости на частоте ультразвуковой волны.

Экспериментальное отделение вклада электронных капель в экспериментально наблюдаемый коэффициент поглощения звука — достаточно сложная задача. Вероятно, главным критерием должно явиться пропадание проводимости металлического типа при выполнении условия сильного легирования, при низких температурах и сильной компенсации. Как будет показано ниже, фоточувствительность поглощения звука и отсутствие проводимости на постоянном токе еще недостаточно для однозначного заключения о проявлении вклада электронов, локализованных в каплях, в поглощение звука, так как такой же экспериментальный эффект дает слабое легирование и сильная компенсация. Весьма полезными могут оказаться акустические эксперименты в магнитном поле H , так как в случае слабого легирования внешнее магнитное поле деформирует волновую функцию электрона на доноре, и, как показано в целой серии

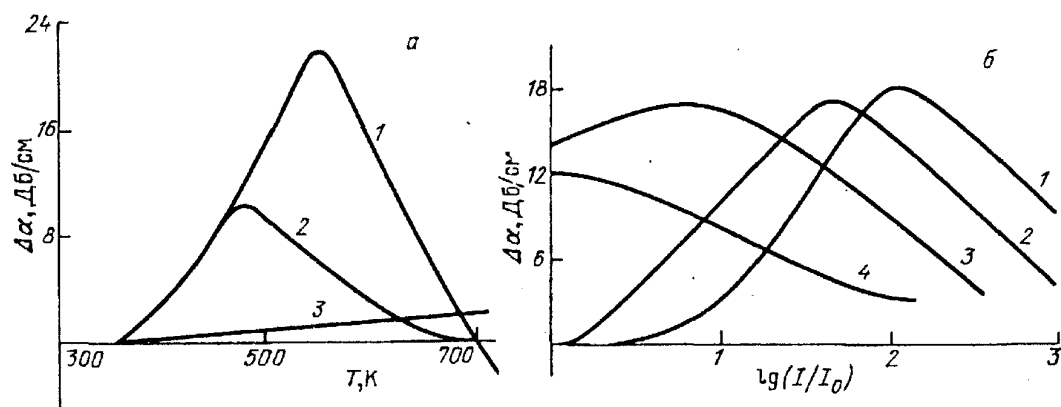


Рис. 7. То же, что на рис. 5, для CdS + Cu. а: 1, 2 — продольные волны, 3 — сдвиговые волны в пьезоактивных направлениях; 1 — 75 МГц, 2 — 25 МГц, 3 — 15–75 МГц. б: 1 — 300 К, 2 — 450 К, 3 — 530 К, 4 — 610 К; I_0 — освещенность, соответствующая началу изменений α

работ Ю.М. Гальперина с соавторами (см. обзор [121]), приводит к немонотонной зависимости $\alpha(H)$. С другой стороны, в случае металлического типа проводимости $\sigma_{\text{eff}} \sim H^{-2}$. К сожалению, эта зависимость выполняется строго только в однородных материалах. При наличии градиентов концентрации подвижных носителей зависимость $\alpha(H)$ изменяется, хотя и остается монотонной; именно благодаря обнаруженному отклонению от закона $\sigma_{\text{eff}} \sim H^{-2}$ в [118] было сделано заключение о вкладе в поглощение звука микронеоднородностей.

Рассмотренными выше многообразными механизмами взаимодействия упругой волны с донорным и акцепторным беспорядком не удастся объяснить всей совокупности накопленных экспериментальных данных.

На рис. 7 представлены результаты измерений коэффициента поглощения звука в монокристалле CdS с локальным беспорядком в виде атомов меди, играющих роль акцепторов, с концентрацией, определенной спектральными методами $\approx 10^{-3}$ [112].

Как видно из рис. 7,а, на продольных волнах наблюдаются максимумы поглощения звука в пьезоактивном направлении, которые полностью отсутствуют на пьезоактивных сдвиговых волнах. Такой результат находится в противоречии с рассмотренными выше механизмами, так как, если возмущающее воздействие на электронную подсистему оказывает пьезоэлектрическое поле, различие в результатах измерений для пьезоактивных продольных и сдвиговых волн должно полностью отсутствовать (кроме тривиального проявления разных значений скоростей распространения). Эксперименты в [112] показывают, что взаимодействие анизотропно и эффективно проявляется только на продольных волнах, распространяющихся вдоль гексагональной оси (она же пьезоактивное направление), что говорит о том, что механизм связан, с одной стороны, с изменением объема, а с другой — с пьезоэлектрическим взаимодействием. Взаимодействие чувствительно к концентрации подвижных носителей, так как регулирование электропроводности освещенностью позволяет наблюдать при $T = \text{const}$ максимум α на продольных волнах (рис. 7,б). Фотопоглощение на

сдвиговых волнах отсутствует.

Результаты работы [112] подтверждаются исследованиями в [115], где также отмечено в определенной группе образцов существенное различие в поглощении продольных и сдвиговых пьезоактивных волн. В этих же образцах оптически зафиксирована наибольшая концентрация до 10^6 см^{-2} поверхностных скоплений примесей.

Можно предположить, что в силу больших флуктуаций концентрации точечных дефектов, концентрация подвижных носителей заряда оказывается существенно неоднородной, что, как показано выше, размывает электронные ступки, создаваемые пьезоэлектрическим полем, и выключает этот механизм поглощения. Однако за счет наличия крупных (размерами до десятков тысяч ангстрем) флуктуаций концентрации локального беспорядка возникает новый механизм поглощения звука, основанный на изменении под влиянием деформации в продольной волне концентрации носителей беспорядка (доноров, акцепторов) в флуктуации, а значит, ее поляризации. Так как эти флуктуации погружены в электронную жидкость, изменение электростатической индукции сопровождается перераспределением экранирующих флуктуацию подвижных носителей.

Если считать, что флуктуации гауссовы и имеют форму шара радиусом R_{fl} , то изменение индукции одной среднеквадратичной флуктуации по порядку величины будет таким:

$$\delta P_{\text{fl},1} = \frac{q_{\text{dis}}(N_{\text{t}}R_{\text{fl}}^3)^{1/2}}{4\pi\epsilon R_{\text{fl}}^2} u_{ii} = \frac{q_{\text{dis}}N_{\text{t}}^{1/2}u_{ii}}{4\pi\epsilon(R_{\text{fl}})^{1/2}},$$

где u_{ii} — изменение объема в волне, q_6 — заряд носителя локального беспорядка. Соответственно оценка общего изменения поляризации объема дает

$$\delta p_{\text{fl}} = N_{\text{fl}} \tilde{V} \delta P_{\text{fl},1},$$

где N_{fl} — количество флуктуаций в единице объема, а все флуктуации для простоты приняты одного оптимального радиуса. При повторении рассуждения из [74] можно прийти к заключению, что наибольший вклад в α в отсутствие корреляции дают флуктуации с радиусом, равным радиусу Дебая — Хюккеля. Выполняя стандартные операции, найдем, что коэффициент поглощения звука, связанный с пьезофлуктуационным взаимодействием, равен

$$\alpha_{\text{p,fl}} \approx \frac{\beta q_{\text{dis}} \tilde{V} N_{\text{t}}^{1/2} N_{\text{fl}} R_{\text{fl}}^{-1/2}}{2\epsilon \rho s^3} \frac{\omega^2 \langle \tau_{\text{M}} \rangle}{1 + \omega^2 \langle \tau_{\text{M}} \rangle^2}. \quad (52)$$

Отметим, что поглощение звука по рассматриваемому механизму происходит только вблизи каждой флуктуации и не связано с движением подвижных носителей заряда за счет градиента их химического потенциала, создаваемого деформацией в волне. Поэтому неоднородности в распределении носителей заряда из-за крупномасштабного потенциала на этом механизме практически не сказываются, и он не исчезает, несмотря на выключение обычного (рассмотренного выше) градиентного механизма пьезоэлектронного взаимодействия.

Разумеется, если учесть распределение флуктуаций по размерам вблизи оптимального, то

$$\alpha'_{p,fl} = \langle \alpha_{p,fl} \rangle,$$

что приведет к отличию зависимости $\alpha'_{p,fl}(\omega\tau_M)$ от дебаевской в сторону ее расширения. Это находится в согласии с экспериментом (см. рис. 5—7). Что касается численных оценок $\alpha_{p,fl}$, то их нетрудно сделать, используя данные [115] вместо плохо известных сведений о концентрации подвижных носителей. Приняв для количества флуктуаций в единице объема оценку $(10^6)^{3/2} \text{ см}^{-3}$, а для $R_{fl} \approx 10^{-4} \text{ см}$ находим, что на частоте 15 МГц $\alpha_{p,fl}/\alpha_{p,e} = 0,2 — 0,4$, что согласуется с результатами экспериментов [112, 115]. Таким образом, такой пьезофлуктуационный механизм позволяет объяснить основные экспериментальные факты, специфичные для сильно неоднородных пьезополупроводников: проявление эффективного поглощения звука только на продольных волнах, распространяющихся вдоль пьезоактивного направления, фоточувствительность коэффициента поглощения звука, но непригодность обычного механизма поглощения звука за счет пьезоэлектрического поля. В рамках пьезофлуктуационного взаимодействия большая действительная часть диэлектрической проницаемости таких образцов CdS и CdSe обязана тому, что исходное электрическое поле, приложенное вдоль пьезоактивного направления, вызывает объемную деформацию и соответственно добавочную электрическую индукцию, появление которой экспериментально фиксируется как возрастание диэлектрической проницаемости.

2.2.2. В слаболегированных полупроводниках (СлПП) *перекрывание электронных состояний, принадлежащих разным примесям, мало*. В соответствии с [74] границей между сильным и слабым легированием в условиях слабой компенсации будем считать концентрацию примесей $\tilde{N}_i$, при которой появляется отличная от нуля проводимость при нуле Кельвина. Например, для n-Ge переход Мотта металл—диэлектрик происходит при $\tilde{N}_i = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Температурная зависимость коэффициента поглощения звука в области граничного легирования со слабой компенсацией в германии представлена на рис. 8 [79]. Пересчитанное поданным [79] влияние легирования на коэффициент поглощения звука в этой области концентраций беспорядка показывает, что его вклад уменьшается почти линейно с ростом беспорядка, пока $N_i < \tilde{N}_i$; в области $N_i \gtrsim \tilde{N}_i$ зависимость $\alpha(N_i)$ существенно нелинейная, а затем в области металлической проводимости она сильно ослабевает.

Из общих соображений ясно, что в области слабого легирования и слабой компенсации вклад в поглощение звука дают как зонные носители заряда, так и носители, локализованные на отдельных элементах беспорядка. Причем в зависимости от температуры определяющим становится тот или другой вклад.

Коэффициент поглощения звука, связанный с зонными носителями заряда, вычисляется по формуле (32) и зависит от конкретной энергетической структуры зоны проводимости.

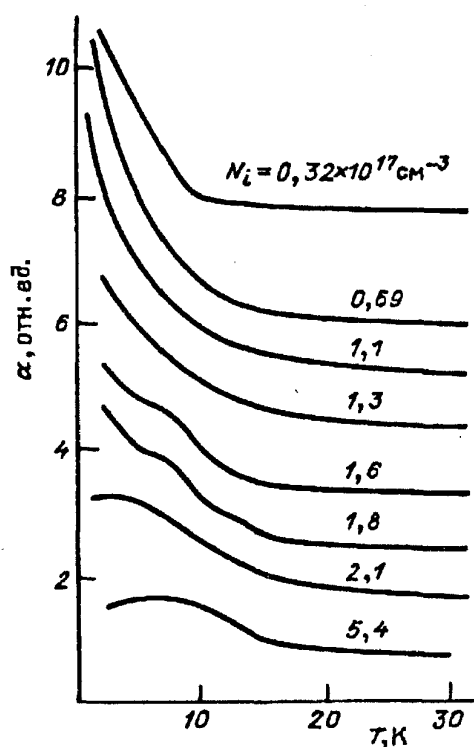


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента поглощения звука в легированном германии

Вклад локализованных носителей заряда рассматривался в [122], где было найдено, что он равен

$$\alpha_{\text{loc},e} = \frac{2N_A c_{\text{neut}} (\chi_{\text{loc}}^e)^2 \omega^2 \tau_{\text{loc}}}{9\rho s^3 k_B T \tilde{V} [\exp(4\Delta/k_B T) + 3] (1 + \omega^2 \tau_{\text{loc}}^2)}, \quad (53)$$

где c_{neut} — концентрация нейтральных носителей беспорядка, 4Δ — величина энергетического долинно-орбитального расщепления, χ_{loc}^e — деформационный потенциал для локализованных носителей. Например, для n-германия долинно-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что локализованные электроны могут находиться либо в синглетном A_1 -, либо триплетном T_2 -состояниях, энергетическое расстояние между которыми зависит от типа примеси. Так, при легировании **Sb** $4\Delta_{\text{Sb}} = 0,32$ мэВ, а при легировании **As** $4\Delta_{\text{As}} = 4,23$ мэВ. Численное значение энергетического расщепления определяет область температур, в которой вклад локализованных носителей существенен. Деформационный потенциал электрон-фононного взаимодействия мало чувствителен к типу примеси и для Ge [122] при легировании Sb, P и As соответственно равен 12, 4, 13, 2 и 13,7 эВ.

Если следовать [79—81], комбинацией обоих механизмов можно объяснить имеющиеся экспериментальные факты. Рассмотрим, например, поглощение звука в n-Ge. Предварительно отметим, что обработка экспериментальных результатов дает $\alpha \sim \omega^2$, т.е. во всех экспериментах [79—81, 122, 123] выполняется условие $\omega \tau_e \ll 1$.

С ростом температуры в области $T > 100$ К вклад локализованных носителей

уменьшается, так как уменьшается и их концентрация и время релаксации τ_e , которое в этой области температур определяется рассеянием носителей на фононах. Вероятно, их вклад при $T > 100$ К выделить нельзя.

Наоборот, рост α при $T < 15$ К можно связать именно с вкладом локализованных носителей, так как при этих температурах начинается конденсация носителей на донорах, что, с одной стороны, ведет к росту их концентрации n_{loc} , а с другой — к росту τ_e , которое в этой области температур определяется рассеянием на заряженных донорах и пропорционально N_i^{-1} .

Для объяснения влияния концентрации беспорядка, создаваемого легирующей донорной примесью, в [79] предложено учитывать, что энергия уровней доноров модулирована крупномасштабным потенциалом, т.е. модулируется энергетическое расстояние Δ . С ростом N_i плотность состояний вблизи уровня, описываемая гауссовым законом, сужается, что приводит к росту показателя экспоненты в знаменателе (53). Что касается первого множителя в (53), то, поскольку компенсация мала, основная доля доноров заполнена. Рассеяние нелокализованных электронов происходит на нейтральных и ионизованных донорах, для которых $\tau_e \sim N_i^{-1}$ и, следовательно, $n\tau_e \approx \text{const}$. Однако изложенный подход игнорирует тот факт, что быстрый рост коэффициента поглощения звука начинается при температуре, когда в полупроводниках, например в германии, идет резкое возрастание электрического сопротивления, связываемое с переходом к прыжковой проводимости. Более того, как отмечалось, вблизи перехода Мотта, там, где отмечены особенности типа Непроводимости, в поглощении звука также имеются особенности (см. рис. 8). Поэтому обсудим другой механизм взаимодействия упругих волн с проявлением локального беспорядка в СлЛП.

Дело в том, что многие свойства СлЛП в случае малой компенсации успешно объясняются с использованием представлений о заряженных и нейтральных комплексах, возникающих в них при низких температурах [74]. Согласно этим представлениям при низких температурах и слабой компенсации в СлЛП имеют место три типа комплексов: так называемые 0-комплексы, состоящие из одиночных акцепторов, захвативших 1 электрон, и, следовательно, отрицательно заряженные; 1-комплексы, состоящие из связанных акцептора и ионизованного донора и, следовательно, нейтральные, и 2-комплексы, состоящие из двух заряженных доноров и 1 акцептора, находящегося между ними, и, следовательно, положительно заряженные. Из соображений электронейтральности концентрация 0-комплексов $c^{(0)}$ должна быть равна концентрации 2-комплексов $c^{(2)}$. Энергия связи комплексов по порядку величины $q_e^2/\epsilon N_i^{-1/3}$.

Упругая волна при распространении изменяет расстояние между примесями и, следовательно, изменяет энергию взаимодействия. Так как $N_{don} \neq N_{ac}$, $E_{don} \neq E_{ac}$ (N_{don} , N_{ac} , E_{don} , E_{ac} — концентрации и энергии ионизации доноров и акцепторов соответственно), изменения концентрации комплексов будут различными, что нарушает локальную электронейтральность. Выравнивание концентрации комплексов 0 и 2 идет за счет перераспределения локализованных

носителей. Если перемещения электронов рассматривать как случайные блуждания, то время установления равновесия τ_{02} будет $\sim N_{\text{don,ac}}^{-2/3}/D_e$, и мы приходим к стандартному релаксационному процессу, в котором в качестве релаксационного параметра выступает $\delta N^{(2)} - \delta N^{(0)}$, $N_{\text{don,ac}}$ — суммарная концентрация беспорядка. Проводя расчеты релаксационного коэффициента поглощения звука по (8), получаем

$$\alpha_{02,e} = \frac{c^{(2)} q_e^4 N_A}{\varepsilon^2 N_{\text{don}}^{-2/3} M s^3 k_B T} \frac{\omega^2 \tau_{02}}{1 + \omega^2 \tau_{02}^2}. \quad (54)$$

Если $\alpha \sim \omega^2$, т.е. $\omega \tau_{02} \ll 1$, то переход к примесной проводимости, сопровождающийся резким уменьшением подвижности носителей и соответственно ростом τ_{02} , вызовет рост α на несколько порядков. По порядку величины на частоте 500 МГц в области перехода к примесной проводимости при $N_{\text{don}} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $N^{(2)} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\tau_{02} = 10^{-10} \text{ с}$ $\alpha \approx 10 \text{ дБ/см}$, а при более высоких температурах $\approx 20 \text{ К}$ $\tau_{02} \approx 10^{-12} \text{ с}$ и вклад вполне может конкурировать с модуляционным вкладом локализованных переходов [122]. Особенности в температурных зависимостях подвижностей вблизи перехода Мотта металл — диэлектрик отразятся в (54) через изменения τ_{02} .

При сильной компенсации (для определенности полупроводника n-типа) концентрация электронов, возникших благодаря введению легирующих примесей, намного меньше концентрации доноров. Поэтому уже при сравнительно небольших температурах концентрация электронов в зоне проводимости n_e контролируется термическими переходами зона—зона. Их концентрация определяет амплитуду крупномасштабного потенциала и характерный размер флуктуации (см. (46)).

При значениях $N_{\text{don,ac}} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $n_e \approx 10^{15} \text{ см}^{-3} \langle V \rangle$ превосходит $k_B T$ при $T = 100 \text{ К}$ примерно на порядок, и, несмотря на большую концентрацию электронов в зоне проводимости, их пространственное распределение неоднородно. Здесь также можно ввести понятие уровня протекания, поэтому поглощение звука нелокализованными носителями заряда должно рассматриваться аналогично СИЛП.

Однако при низких температурах возникает специфическая ситуация из-за того, что уровень Ферми располагается ниже уровня примеси и образуются пары доноров с плечом $r_B \ll r_\omega \ll N_{\text{don}}^{-1/3}$, на которых находится лишь один электрон. Этот электрон совершает переходы между донорами, что в соответствии с гипотезой [124] является источником высокочастотной электропроводности, так как электрическое поле нарушает детальное равновесие вероятностей перехода электрона между донорами.

Если упругая волна сопровождается электрическим полем, то возникает процесс, приводящий к поглощению звука по типу рассмотренной выше ультразвуковой диэлектрической релаксации:

$$\alpha_{\text{pair}} = (K_{\text{EE}}^2 / \varepsilon s) \sigma_{xx}(\omega), \quad (55)$$

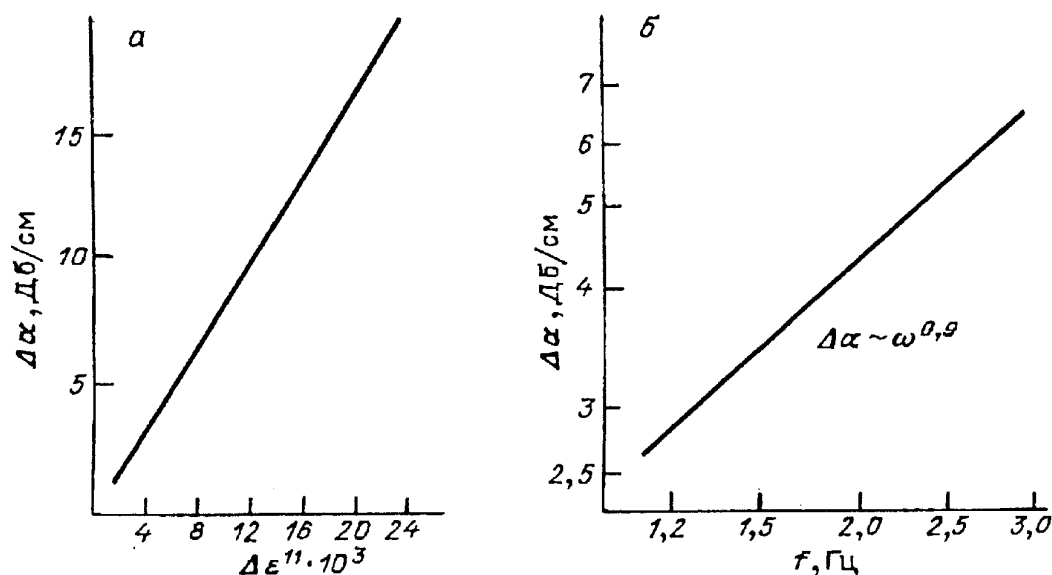


Рис. 9. Зависимость фоточувствительного поглощения звука от $\text{Im } \epsilon = \epsilon''$ (а) и частоты (б) компенсированного CdS

где $\sigma_{xx}(\omega)$ — продольная высокочастотная электропроводность. Этот механизм поглощения звука экспериментально был обнаружен в пьезополупроводнике CdS в [125] на гигагерцевых частотах при низких температурах, а затем подробно изучался в [126, 127]. В этих экспериментах было обнаружено, что, несмотря на то, что электропроводность на постоянном токе была крайне мала, так что $\omega\tau_M \gg 1$, в образцах наблюдается сильное фоточувствительное поглощение звука, зависящее от интенсивности и спектрального состава подсветки. Впервые мысль об ответственности за процесс фотоэлектронов, захваченных мелкими примесными центрами, была высказана в [126]. Там же было вычислено поглощение ультразвука в пьезоэлектрических однородных кристаллах с учетом подвижных и локализованных носителей. Авторы [126] считали, что локализация приводит к дополнительной поляризации объема за счет того, что захваченный электрон обладает "врожденным" дипольным моментом. Однако оценки, выполненные в [127], показали, что из-за симметрии волновой функции локализованного электрона вклад от поляризационного эффекта примерно на три порядка меньше наблюдаемого. Кроме того, как было установлено в [127], $\alpha \sim \omega^t$ (рис. 9), где $t \approx 0,9$, что не согласуется с дебаевской частотной зависимостью, следующей из [126]. Более того, авторы [127] измерили на тех же частотах, что и в ультразвуковых экспериментах, фотодиэлектрический эффект и установили пропорциональность между α и действительной частью диэлектрической проницаемости при различных проводимостях, создаваемых освещением (см. рис. 9).

На основании этих экспериментальных фактов авторы [127] предложили описывать потери в рамках модели парных прыжков, предложенной в [124] для объяснения СВЧ проводимости, согласно которой электроны совершают туннельные переходы с одного центра локализации на другой, вакантный без акти-

вации в зону проводимости. Повторяя рассуждения, сформулированные для электропроводности, можно отметить, что наиболее актуальными являются пары доноров с захваченным электроном и без него, для которых выполняется условие $\omega\tau_{\text{tun,e}} \approx 1$, где $\tau_{\text{tun,e}}$ — характерное время туннельных переходов. Время релаксации $\tau_{\text{tun,e}}$ зависит от расстояния между донорами и высоты потенциального барьера, который нужно преодолеть электрону для перехода. Так как переходы в отсутствие волны совершаются благодаря поглощению и излучению теплового фонона, высоты актуальных барьеров V_{bar} примерно равны $k_B T$. Зависимость $\tau_{\text{tun,e}}$ от расстояния является экспоненциальной для так называемых симметричных пар (симметричными называют пары, для которых разность энергий изолированных донорных состояний Δ_{pair} равна нулю). Эта зависимость определяется экспоненциальной зависимостью от расстояния интеграла перекрытия. В общем случае высота барьера и интеграл перекрытия $I(r)$ связаны соотношением

$$V_{\text{bar}}^2 = \Delta_{\text{pair}}^2 + I^2(r). \quad (56)$$

Комбинируя (56) с $V_{\text{bar}} \approx k_B T$, можно получить распределение $\tau_{\text{tun,e}}$ вокруг значений $\tau_{\text{tun,e}}^{(\omega)}$, отвечающего условию $\omega\tau_{\text{tun,e}}^{(\omega)} \approx 1$.

В результате усреднения по широкому распределению $\tau_{\text{tun,e}}$ дебаевская частотная зависимость заменяется степенной. Причем, как выяснено в [128], изменение N_{ac} при сохранении степени компенсации вблизи единицы ослабляет частотную зависимость α_{pair} . Так, при $N_{\text{ac}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$; $\Delta\alpha_{\text{pair}} \sim \omega^{0,8}$; при $N_{\text{ac}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ $\Delta\alpha_{\text{pair}} \sim \omega^{0,65}$ (где $\Delta\alpha_{\text{pair}}$ — изменение коэффициента поглощения звука при засвеченном до насыщения образце по отношению к темновому). Изменения $\Delta\alpha_{\text{pair}}$ с температурой от 2 до 20 К очень слабое. Учитывая связь фоточувствительного поглощения звука за счет пьезоэлектрического поля с продольной проводимостью, в [127] получено выражение α_{pair} на базе теории [128] для парной прыжковой проводимости, которое позволило качественно объяснить экспериментальные результаты, используя в качестве подгоночного параметра степень компенсации.

Последовательный расчет парно-прыжковых вкладов в поглощение звука в рамках модели [124,129] был выполнен в [130] по восприимчивости электронной системы для произвольных $\omega\tau_{\text{tun,e}}$ как для пьезоэлектрического, так и деформационного электрон-фононного взаимодействий. В отличие от пьезоэлектрического для деформационного взаимодействия эффективность определяется разностью энергий взаимодействия в точках расположения доноров x_1 и x_2 :

$$d_{\text{def}} = (\Lambda_{ik}^e u_{ik})_{x_1} - (\Lambda_{ik}^e u_{ik})_{x_2}. \quad (57)$$

Для кристаллического полупроводника, если не учитывать влияния на деформационный потенциал крупномасштабного потенциала (46), $\Lambda_{ik}^e = \text{const}$ (оценки такого влияния нам не известны), и для того чтобы $d_{\text{def}} \neq 0$, необходимо, чтобы $(u_{ik})_{x_1} \neq (u_{ik})_{x_2}$. Это условие выполняется достаточно плохо вплоть до

гигагерцевого диапазона. Действительно, для $f_s = 5$ ГГц длина волны звука $\approx 10^{-4}$ см. В то же время для концентрации донорной примеси 10^{15} см $^{-3}$ имеем среднее расстояние междодонорами 10^{-5} см, а значит, $r_\omega < 10^{-4}$ см. Уменьшение концентрации донорного беспорядка при сохранении компенсации уменьшает поглощение звука из-за уменьшения числа актуальных пар, хотя, разумеется, увеличивает сдвиг фаз деформации в точках x_1 и x_2 . В [130] получены явные выражения для α_{pair} при различных типах взаимодействия и частотах. Если взаимодействие осуществляется через пьезопотенциал, то для оценок по порядку величины в формулу (54) нужно подставлять

$$K_{\text{EE}}^2 = \beta^2 / \epsilon \rho s^2, \quad (58)$$

а для деформационного взаимодействия

$$K_{\text{EE}}^2 = d_{\text{def}}^2 \omega^2 \epsilon / q_e^2 \rho s^4. \quad (59)$$

Больше оснований рассчитывать на наблюдение эффекта в слаболегированных аморфных полупроводниках, в которых неупорядоченность матрицы может обеспечить $(\Lambda_{ik}^e)_{x_1} \neq (\Lambda_{ik}^e)_{x_2}$, хотя экспериментальные исследования деформационного взаимодействия такого типа нам не известны. Попутно отметим, что в кристаллических компенсированных СлЛП возможен деформационный механизм поглощения, аналогичный рассмотренному выше для слабокомпенсированных СлЛП. Дело в том, что в сильнокомпенсированных СлЛП, помимо $N_{\text{don}} - N_{\text{ac}}$ -донорных пар с малым междонорным расстоянием и локализованным электроном, существуют N_{ac} отрицательно заряженных акцепторов и $2N_{\text{ac}} - N_{\text{don}}$ положительно заряженных доноров. При деформации, создаваемой упругой волной, только энергия донорных пар меняется существенно из-за интеграла перекрытия, а следовательно, должно изменяться их число. Однако при этом нарушается зарядовая нейтральность, что вызывает диффузию электронов между ближайшими акцепторами, донорами и парами для установления равновесия.

Характерное время релаксации для такого процесса будет большим, так как потребуются перескоки по нескольким донорам. Оценочная формула может быть легко получена из (54) с последующим усреднением по распределению расстояний в донорных парах.

Если образец не обладает достаточной компенсацией, то экспериментально весьма трудно разделить вклады в коэффициент поглощения звука прыжкового и зонного механизмов. Однако такую возможность предоставляют низкие температуры в сочетании с использованием магнитного поля, так как внешнее магнитное поле деформирует волновую функцию электрона на доноре и в результате интеграл перекрытия зависит от угла между дипольным моментом пары и внешним магнитным полем. Практически все работы по использованию магнитного поля в ультразвуковых измерениях были выполнены в InSb p- и n-типов при различных степенях компенсации, а их результаты подробно рассмотрены в недавнем обзоре [121].

2.3. Проявление беспорядка в кристаллических проводниках. В металлических проводниках проявления локального беспорядка в виде точечных дефектов не столь разнообразны, как в полупроводниках. Легко видеть, что причина этого заключается в их энергетическом зонном строении и большой концентрации свободных электронов. В результате во всем ультразвуковом диапазоне из-за экранирующего действия электронов все дефекты независимо от их собственного электронного строения могут рассматриваться как электронейтральные. Поэтому они оказывают влияние только на колебательный спектр исходной решетки, а наличие свободных электронов оказывает влияние только на силы межатомного взаимодействия. Также в силу большой концентрации электронов их движение из-за экранирования в длинноволновом случае слабо возмущается электромагнитными полями, создаваемыми деформацией в ультразвуковой волне. Поглощение звука, связанное с модуляцией упругой волной электронной функции распределения за счет деформационного потенциала [131], также из-за высокой концентрации носителей невелико, и коэффициент поглощения звука, связанный с этим механизмом, определяется длиной свободного пробега электронов, которая при не очень низких температурах в типичных металлах из-за межэлектронных столкновений мала по сравнению с длиной волны звука вплоть до гигагерцевого диапазона. Длина свободного пробега при температурах ≈ 100 К по тем же причинам практически не зависит от температуры и концентрации беспорядка.

Модуляция функции распределения фононов за счет (решенного деформационного потенциала в принципе в металлах должна приводить к эффектам, подобным рассматривавшимся выше для диэлектриков. На продольных волнах их весьма трудно выявить экспериментально даже в очень совершенных металлах из-за влияния процессов, связанных с теплопроводностью, в которых главную роль играют не фононы, а электроны, обеспечивающие малые по сравнению с (решенными) времена релаксации. Коэффициент поглощения звука, связанный с электронной теплопроводностью, растет пропорционально температуреместе теплопроводностью [132].

Численные оценки коэффициента поглощения звука при температурах выше дебаевской [133] дают

$$\alpha_{\text{met}} \sim (T/T_D)(\omega/\omega_D)^2.$$

Как и в случае диэлектриков, на сдвиговых волнах, распространяющихся в высокосимметричных направлениях, градиент температур не создается, и, в принципе, появляется возможность исследовать вклад локального беспорядка в коллективные фоновые процессы. Однако экспериментально это сделать весьма трудно, что связано с тем, что в металлических кристаллах в процессе роста возникает намного большее число дислокаций по сравнению с диэлектриками. В результате дислокационный вклад оказывается соизмеримым, а зачастую и большим, чем вклады фоновых процессов. Так как прямыми методами концентрацию дислокаций и длину дислокационных петель удастся измерить толь-

ко на поверхности металлических кристаллов, интерпретация экспериментальных ультразвуковых результатов должна проводиться с большой осторожностью, несмотря на большое число работ, посвященных дислокационным эффектам в ультразвуковых измерениях (см., например, [78]). Связано это с тем, что в зависимости от комбинации частоты ультразвуковых колебаний и параметров дислокаций (таких, как длина дислокаций и отдельных колеблющихся сегментов, механизма демпфирования колебаний дислокаций и т.д.) радикально меняются частотные и температурные зависимости α . Введение локального беспорядка изменяет длину колеблющихся в поле ультразвуковой волны дислокационных сегментов, а значит, и весь вклад дислокаций в поглощение звука. Поэтому в каждой конкретной экспериментальной ситуации приходится анализировать совместно частотные, температурные, концентрационные, а если удастся, то и амплитудные зависимости α для разделения вкладов различных механизмов, причем чем шире вариации, тем более достоверные заключения можно сделать. Наиболее удобно изучать взаимодействие дислокаций с нетермическим беспорядком, когда последний создается облучением. Эти вопросы изучены подробно в обзоре [134], главным результатом которого для наших целей является установление того факта, что с ростом температуры вклад дислокаций, взаимодействующих с беспорядком, уменьшается. Этот результат делает высокотемпературные акустические измерения эффективным средством выделения проявлений локального беспорядка.

Сказанное выше полностью относится и к экспериментальному выявлению прямого взаимодействия упругих волн с термическим и нетермическим локальным беспорядком. В последнем случае весьма эффективным оказывается исследование ориентационной зависимости α на разных волнах. Именно благодаря этому наиболее подробно изучено в металлических кристаллах перераспределение упругих диполей, создаваемых нетермическим локальным беспорядком. При температурах до 600—700 К в связи с малой подвижностью упругих диполей частоты акустических измерений, как правило, менее 1 МГц (см., например, [22]), а в [18, 135] диапазон измерений расширен по температурам до 1200 К, а по частотам до 100 МГц. Наиболее подробно изучены металлы с ОЦК-структурой: W, Mo, V, Nb, Fe + 3 % Si. Использование высоких частот позволило в небольших по размерам кристаллах возбудить различные типы волн (продольные, быстрые и медленные сдвиговые) в различных направлениях [100], [110], [111] (рис. 10). Анализ ориентационных зависимостей α , полученных на одном и том же кристалле, позволяет восстановить компоненты тензора Ω_{ik} и сделать заключение о характере искажений, создаваемых в решетке локальным беспорядком того или другого типа [135]. Кроме того, как уже отмечалось, анализ температурного положения максимума α , полученного на различных частотах, позволяет оценить высоту барьера, с преодолением которого связана переориентация носителя локального беспорядка. Так, в [18] для монокристалла ниобия из экспериментов для продольных волн в направлении [110] высота барьера оказалась равной ≈ 33 ккал/моль, а для сдвиговых волн в том же направлении

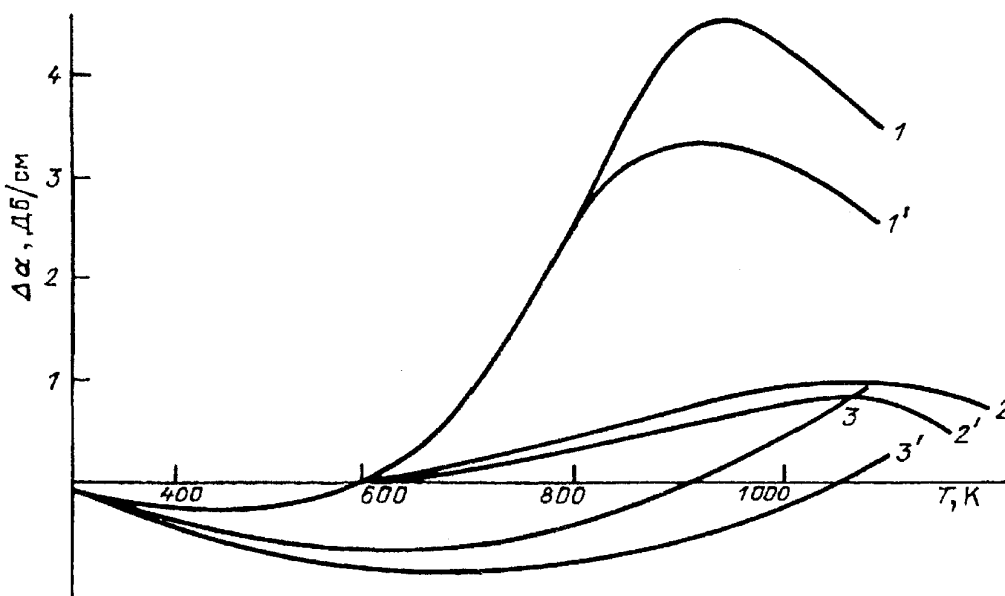


Рис. 10. Температурные зависимости коэффициента поглощения звука в ниобии. 1, 1' — быстрая сдвиговая волна, 2, 2' — медленная сдвиговая волна, 3, 3' — продольная волна; 1—3 — частота 25 МГц, 1'—3' — частота 15 МГц

$\approx 26,4$ ккал/моль. По порядку величины такая энергия активации соответствует перемещениям в пределах элементарной ячейки атомов кислорода. Различные значения энергии активации могут быть отнесены к тому, что деформации в этих волнах вызывают перемещения в разных кристаллографических направлениях и поэтому связаны с преодолением различных потенциальных барьеров.

Уменьшение дислокационного вклада с ростом температуры позволяет использовать высокотемпературный диапазон и для исследований термического беспорядка, тем более что с ростом температуры концентрация последнего

растет экспоненциально. Наиболее подходящими для этих целей являются измерения в ОЦК-металлах при распространении продольных волн в направлениях пространственной диагонали, где неэффективным оказывается нетермический беспорядок в виде упругих диполей [18]. Такие измерения коэффициента поглощения звука были реализованы в Al, W, Mo, V [18], Ni [135], In, Sn, Pb [136]. Результаты измерений в Al на продольных волнах в направлении [111] на частотах 15, 25 и 55 МГц представлены на рис. 11. Особенности методики

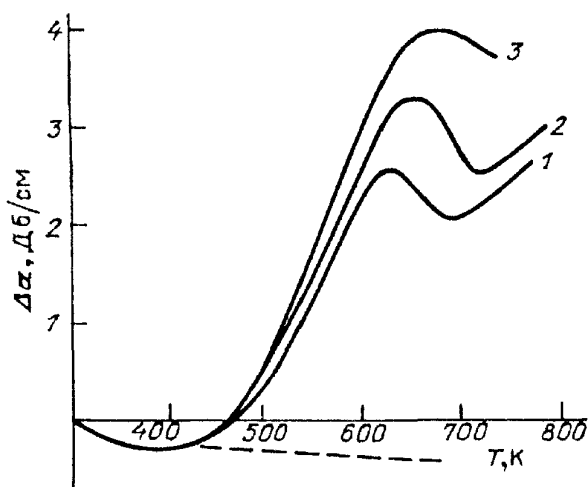


Рис. 11. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольных волн в алюминии на частотах 15 МГц (1), 25 МГц (2) и 55 МГц (3)

измерения были таковы, что измерялось в функции температуры только изменение коэффициента поглощения звука $\Delta\alpha(T)$. Температурный диапазон 300—800 К. Измерения показали наличие максимума $\Delta\alpha(T)$, местоположение которого в соответствии с теорией смещается с ростом частоты в сторону высоких температур. При более высоких температурах продолжается рост $\Delta\alpha$. Так как температура плавления алюминия $T_m = 903$ К, при измерениях удавалось реализовать условия, когда существенным может стать локальный беспорядок типа френкелевских дефектов. Используя (24) при обработке экспериментальных данных [18], находим, что $V_2 = 0,55$ эВ, $V_1 = 0,9$ эВ, $\tau^* = 3 \cdot 10^{-13}$ с, что дает для энергии образования френкелевского дефекта вакансии — межузельный атом $\approx 0,7$ эВ. Это значение хорошо совпадает со значением энергии дефектообразования, рассчитанным из энтропийных измерений [63]. Учет взаимодействия упругой волны с термическим беспорядком, а также дислокационный вклад (штриховая кривая на рис. 11) позволяют достаточно хорошо согласовывать расчет и теорию.

В тугоплавких металлах на всех частотах 15—85 МГц наблюдался монотонный рост $\Delta\alpha$ без частотной зависимости, что говорило о выполнении условия $\omega\tau_{c,t} \gg 1$. Это позволяет (см. (21)—(28)) вычислить только высоту барьера, с преодолением которого связано рождение локального беспорядка. Барьер оказался равным для вольфрама 0,3 эВ, для молибдена 0,29 эВ, для ниобия 0,27 эВ, что весьма близко к $k_B T_m$ (0,32, 0,25 и 0,24 эВ соответственно). На основании этого было сделано заключение [18], что носителями локального беспорядка в тугоплавких металлах при $T < T_m$ являются краудионы, образование которых создает "локальное плавление" — смещение из положений равновесия линейной цепочки атомов. Аналогичные результаты наблюдались и в Ni на тех же частотах, но измерения проводились в насыщающем магнитном поле, чтобы исключить вклады в $\Delta\alpha(T)$ магнитных процессов.

В [136] измерения выполнялись на более низких частотах, до 10 МГц, в интервале температур 4—500 К на продольных и сдвиговых волнах в различных кристаллографических направлениях. В ряде металлов наблюдались максимум $\alpha(T)$, а в других — сильный монотонный рост $\alpha(T)$. Обработка результатов измерений по формулам (21)—(23) с использованием независимых результатов измерений энергии рождения и уничтожения френкелевских дефектов из опытов по аннигиляции позитронов [137] дала хорошее согласие с экспериментом. Попутно отметим, что, как было обнаружено в [137], в этих легкоплавких металлах аномально низкая концентрация точечных термических дефектов, что нашло отражение в малых значениях поглощения звука, которые пришлось фиксировать с помощью резонансной методики измерений. По-видимому, с этим же связано линейное изменение упругих модулей с ростом температуры в этих металлах вплоть до температур плавления.

Попутно отметим, что выделение вклада локального беспорядка по температурным зависимостям упругих модулей, если не удалось реализовать условие $\omega\tau_{c,t} \approx 1$, требует большой осторожности, так как из этих зависимостей необхо-

димо исключить температурные изменения в энергии межатомного взаимодействия в силу различных причин (изменение ангармонизма колебаний, в частности термическое расширение, изменение характера связей в полуметаллах и полупроводниках и т.д.). Анализ различных ситуаций в ряде диэлектриков, полуметаллов и полупроводников выполнен в [23]. Ниже мы обсудим влияние на численные значения и температурные зависимости упругих модулей только топологического беспорядка.

2.4. Проявление беспорядка в суперионных проводниках. Суперионные проводники — это класс материалов, характеризующихся ионной проводимостью, по абсолютному значению превышающей $0,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, с низкой энергией активации ($\approx 0,1 \text{ эВ}$). Поэтому трудно провести резкую границу по электрическим свойствам между ионными кристаллами и суперионными проводниками, и зачастую, как будет видно из приводимых ниже ссылок, любые акустические эффекты, так или иначе связанные с ионной проводимостью, относятся к суперионности.

Тем не менее в структурном отношении особенности суперионных проводников несомненны, что позволяет говорить о специфической суперионной фазе, в которой количество пространственных минимумов потенциальной энергии для одной из ионных составляющих существенно превышает число ионов этой составляющей. В результате резко возрастает по сравнению с обычными ионными кристаллами подвижность одной из ионных составляющих, в то время как другие составляющие образуют стабильную кристаллическую решетку. Таким образом, возникает особый вид беспорядка, когда внутри периодической структуры, создаваемой ионами одного сорта, движутся много более мобильные ионы другого сорта, причем концентрация мобильных ионов, их подвижность и взаимодействие с неподвижной решеткой могут варьироваться в различных кристаллах в достаточно широких пределах. Так, в фазе $\beta\text{-AgI}$, которая существует ниже 420 К, согласно [139] ионы йода образуют гексагональную решетку, а ионы серебра находятся внутри правильных тетраэдров.

При $T > 420 \text{ К}$ происходит переход в α -фазу, в которой ионы йода уже образуют ОЦК-решетку, а в подрешетке серебра на 2 катиона приходится 42 почти эквивалентных кристаллографических положения (12 эквивалентных тетраэдрических позиций — 12 (d), 24 позиции с координационным числом, равным 3—24 (h), и 6 октаэдрических позиций — 6 (b)). Наибольший объем для ионов серебра заключен внутри искаженных тетраэдров в 12 (d)-позициях, а наименьший — внутри искаженных октаэдров в 6 (b)-позициях. Переход из β -фазы в α сопровождается скачком электропроводности на 4 порядка и уменьшением энергии активации в несколько раз.

В другом типичном суперионном проводнике $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ 16 ионов серебра распределены на 56 междоузлиях [140]. Эти 56 междоузлий состоят из двух наборов по 24 эквивалентных положения (AgII и AgIII) и 8 эквивалентных положений Ag-c . Позиции Ag II образуют пары, расположенные так, что они не

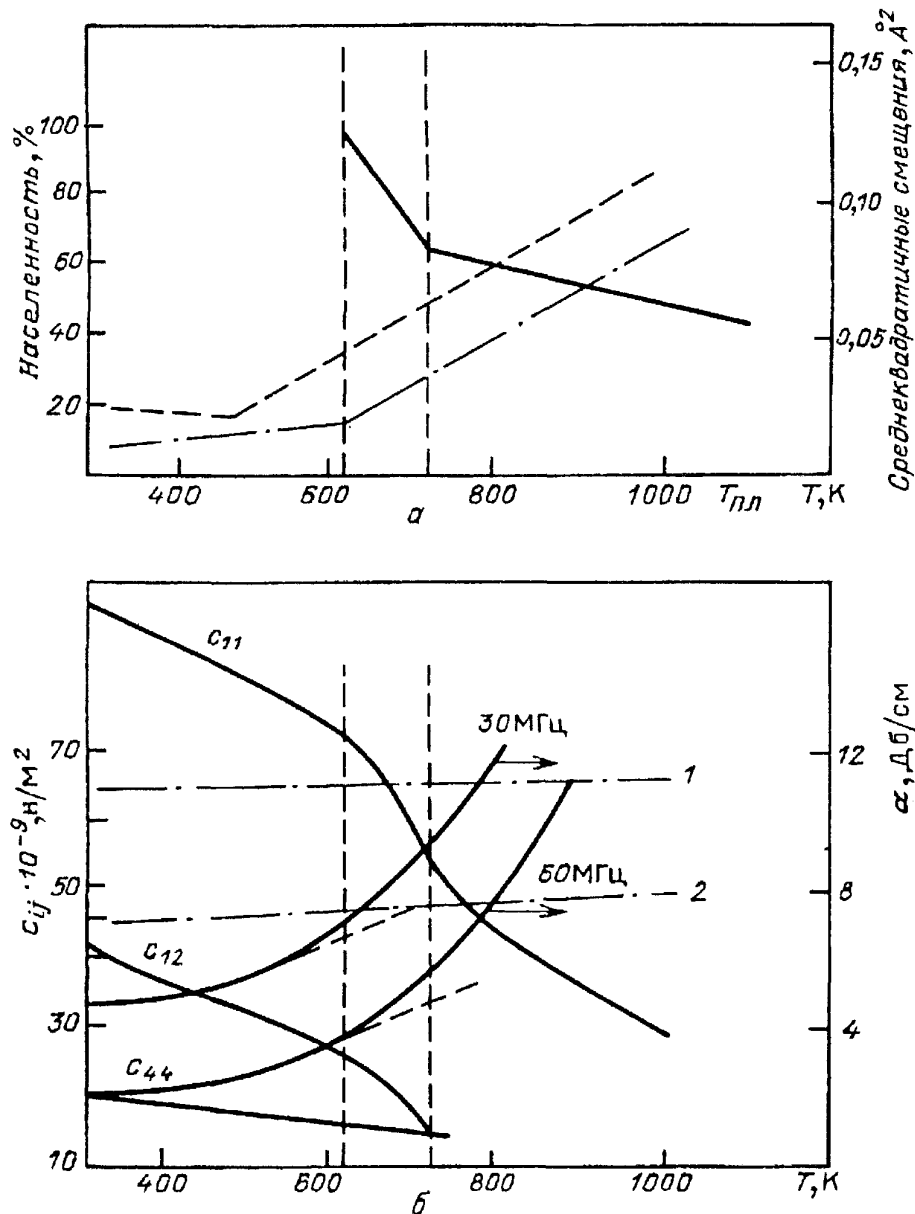


Рис. 12. Изменение параметров кристалла PbF_2 при переходе в суперионное состояние, штрихпунктирные кривые — рассчитанные значения [141] при 25 %-ном (1) и 50 %-ном (2) заполнении узлов

могут быть одновременно заняты ионами серебра. Положения Ag I при $T > 208$ К (температура перехода в α -фазу) содержат значительную часть мобильных ионов и играют важную роль в геометрии проводящих каналов, типичных для суперионных структур.

Тесная корреляция между поведением акустических параметров и трансляционной ионной подвижностью может быть проиллюстрирована на примере PbF_2 — суперионного проводника также с высокой электропроводностью при высоких температурах, обусловленной в первую очередь дефектами по Френкелю и междоузельными анионами [138].

Как показывают данные по рассеянию нейтронов в PbF_2 , на верхнем пределе аномалии теплоемкости ($T \approx 625$ К) около 30 % атомов фтора покидают

узлы ($1/4, 1/4, 1/4$). Затем процесс продолжается с меньшей скоростью вплоть до температуры плавления (рис. 12,а). На рис. 12,б представлены температурные зависимости коэффициента поглощения звука и упругих модулей [141], из которых видно, что рост α и существенное изменение упругих модулей происходит именно в том диапазоне температур, в котором ионы из своих мест в решетке переходят в новые положения, преобладающими из которых являются ($1/3, 1/3, 1/3$). Эти положения совпадают с центром грани тетраэдра из атомов свинца [138] и, вероятно, характеризуются существенно менее глубоким энергетическим минимумом по сравнению с узлом решетки. Интересно отметить, что переход в суперионное состояние сопровождается существенным изменением упругих модулей, связанным с изменением объема в волне. Что касается упругого модуля c_{44} , то появление мобильных ионов на нем никак не отражается. Вклад в упругие модули PbF_2 из-за изменения заполнения междоузлий рассчитывался в [141] по теории [142] для 25 %-ного заполнения (штрихпунктир 7 на рис. 12,б) и 50 %-ного заполнения (штрихпунктир 2 на рис. 12,б). Изменением заполнения междоузлий можно объяснить дефект упругих модулей при возникновении суперионной проводимости, но их температурная зависимость оказывается существенно различной.

Потеря устойчивости у части решетки и появление беспорядка в системе анионов или катионов приводит к изменению модуля c_{11} на ≈ 30 %. Вклад дефектов по Френкелю в рамках феноменологического рассмотрения [143] также рассчитывался в [141], но не позволил объяснить эксперимент.

Тесная корреляция поведения $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ на постоянном токе отмечалась и в таких типичных суперионных проводниках, как $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ [144, 145], а также $\beta\text{-AgI}$ [146] и др.

Все это говорит о том, что определяющим механизмом взаимодействия упругих волн с ионной подсистемой является взаимодействие с носителями, ответственными за электропроводность на постоянном токе, по типу рассмотренного поглощения звука почти делокализованными носителями заряда в полупроводниках. Обработка результатов измерений электропроводности [147] показывает, что концентрации локализованных и делокализованных носителей заряда, создаваемых разрушенной подрешеткой в суперионных проводниках, близки. Например [147], в $\alpha\text{-AgI}$ при температуре 427 К концентрация делокализованных ионов ≈ 25 %, а при 630 К — 60 %, в RbAg_4I_5 при 230 К концентрация подвижных ионов 2,5 %, а при 300 К — 10 %. Более того, в соответствии с оценками [147] вообще деление подвижных ионов на локализованные и делокализованные достаточно условно.

Так, для вышеназванных температур времена, которые проводит подвижной ион в делокализованном и локализованном состоянии, в $\alpha\text{-AgI}$ составляет соответственно 0,9 пс/1,4 пс и 0,6 пс/0,9 пс, а для RbAg_4I_5 0,15 пс/6 пс и 0,25 пс/2,5 пс.

Если ионный проводник обладает пьезоэффектом, то, как и в пьезополупроводниках, источником вынуждающей силы, приводящей к пространствен-

ному перераспределению подвижных ионов, является пьезоэлектрическое поле, сопровождающее упругую волну. Именно так обстоит дело в диэлектриках с заметной ионной проводимостью β -AgI [146], Ag_3SbS_3 [148], $\text{Ag}_8\text{HgS}_2\text{I}_6$ [149], LiIO_3 [150—152], $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [152, 153]. В этих материалах электропроводность на постоянном токе составляет $10^{-1}—10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, что позволяет наблюдать релаксационные максимумы $\alpha(\sigma)$, где σ регулируется температурой, в мегагерцевом диапазоне частот.

Коэффициент поглощения по-прежнему описывается формулой (37), а отличие в характере движения подвижных ионов и свободных электронов в полупроводниках можно учесть частотной зависимостью $\sigma(\omega)$ по аналогии с неоднородными полупроводниками. Электропроводность суперионных проводников вычислялась и в рамках различных решеточных и континуальных моделей [138, 147], а также с использованием представления о двухъямном потенциале, одна из потенциальных ям которого порядка $k_B T$ [144].

Физическое различие моделей связано с тем, что в первых предполагается, что роль внешнего электрического поля сводится только к созданию дрейфа подвижных носителей заряда (занимающих мелкие потенциальные ямы), а в двухъямных — внешнее электрическое поле изменяет вероятность переходов между потенциальными минимумами, а затем создает направленный дрейф избыточных носителей, попавших в мелкую потенциальную яму. В результате смещается "центр тяжести" объяснения происхождения частотной зависимости $\sigma(\omega)$ друдевского типа, известной из многочисленных экспериментов. Например, в континуальных моделях движение ионов рассматривается как непрерывное в сильно ангармоническом периодическом потенциале остова. Возвращающие силы в минимумах потенциала обуславливают колебательное движение в них, которое после преодоления потенциального барьера сменяется диффузией. Подвижность $\mu_i(\omega)$ может быть вычислена через коррелятор скоростей иона, который удается представлять в виде непрерывной дроби [154]. В простейшем случае двучленной цепной дроби

$$\mu_i(\omega) = \frac{e_1 q_i / m_i}{e_1^2 + e_2^2 \omega^2} + \frac{i \omega e_2 q_i / m_i}{e_1^2 + e_2^2 \omega^2}, \quad (60)$$

$$e_1 = r_i - \frac{\tau_U \langle U''(x) \rangle / m_i}{1 + \omega^2 \tau_U^2}, \quad e_2 = 1 - \frac{\tau_U^2 \langle U''(x) \rangle / m_i}{1 + \omega^2 \tau_U^2};$$

здесь m_i — масса подвижного иона (носителя), r_i — коэффициент "трения", учитывающий взаимодействие мобильного иона с колебаниями ионов остова (нерасплавившейся решетки), $\langle U''(x) \rangle$ — усредненная по объему вторая пространственная производная от энергии иона в потенциальном поле остова, τ_U — параметр, имеющий смысл времени нахождения иона в минимуме U . Подставляя (60) в (37), находим

$$\alpha_{si} = \frac{K_{EE}^2}{2s} \frac{(N_i q_i^2 e_1 / \epsilon m_i) / (e_1^2 + e_2^2 \omega^2)}{\left(1 + \frac{N_i q_i e_2 / \epsilon m_i}{e_1^2 + e_2^2 \omega^2}\right)^2 + \left(\frac{N_i q_i e_1 / \omega \epsilon m_i}{e_1^2 + e_2^2 \omega^2}\right)^2}. \quad (61)$$

В случае пьезополя, сопровождающего упругую волну, по-прежнему

$$K_{EE}^2 = \beta^2 / 2\epsilon \rho s^2.$$

В случае $e_2 \omega \ll e_1$ имеем

$$\mu_i(\omega) = \mu_i(0) = q_i m_i^{-1} / e_1, \quad (62)$$

и формула (61) переходит в обсуждавшуюся выше формулу Гуревича — Уайта с максвелловским временем релаксации, так как $\sigma_i = q_i \mu_i N_i$. Формула (61) в приближении (62) описывает вклад ионной проводимости в поглощение звука в кристаллах с пьезоэффектом.

В некоторых сложных кристаллах, обладающих пьезоэффектом и ионной проводимостью [148], отмечено несовпадение положения экспериментально полученных максимумов α с положениями, соответствующими максвелловской релаксации в однородных материалах в предположении $\mu_i(\omega) = \mu(0)$. Это свидетельствует либо о частотной зависимости μ_i , либо о проявлении локальных электрических полей, связанных с флуктуациями концентрации ионов, подобно тому, что обсуждалось выше в неоднородных полупроводниках.

Попутно отметим, что экспериментально обнаружить поглощение звука по механизму Гуревича — Уайта достаточно легко, так как оно анизотропно и проявляется только на пьезоактивных волнах. В отсутствие пьезоэффекта взаимодействие упругой волны с подвижными ионами носит деформационный характер. Коэффициент поглощения звука в этом случае оценивался в [144] как отношение джоулева тепла в единице объема к энергии упругой волны. По-видимому, из соображений размерности он записан в виде

$$\alpha'_{si} = (\sigma(0) / \epsilon s) (\omega r_{2wi} / s)^2, \quad (63)$$

где r_{2wi} — расстояние от мелкого минимума двухъямного потенциала до седловой точки.

Мобильные ионы могут давать вклад в поглощение звука за счет деформационного взаимодействия подобно тому, как это происходит в полупроводниках. Однако в этом случае упругая волна модулирует не края зоны проводимости, а глубины потенциальных ям в проводящих каналах. Это вызывает перераспределение мобильных ионов по ямам, т.е. электрический ток, так как число ям сильно превышает число мобильных ионов. Коэффициент электромеханической связи вычисляется по формуле (59), в которой под q_i нужно понимать заряд иона.

Так как деформационное взаимодействие характеризуется очень сильной частотной зависимостью $\alpha(\omega)$, для описания экспериментально наблюдавшихся зависимостей $\alpha \sim \omega^2$ в таких типичных суперионных кристаллах, как RbAg_4I_5 [145] и PbF_2 [141], нужно предположить, что на частотах в несколько десятков

МГц, $\mu_i(\omega) \sim \mu_i(0)/\omega^2$ ($e_2\omega \gg e_1$), так как $\sigma(\omega)$ в суперионных проводниках, как известно, описывается формулой Друде, а $\omega\tau_M \gg 1$ (типичные значения $\sigma(0)$ в суперионных проводниках $\approx 100 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$). В результате мы не только получаем квадратичную зависимость α от частоты, но и $\alpha \sim \sigma(\omega)$ в согласии с экспериментом. По порядку величины α равен 0,2–0,8 дБ/см, что также согласуется с экспериментальными данными.

Другим источником поглощения звука могут явиться локализованные в двухъямном потенциале носители заряда — аналоги поглощения звука в полупроводниках, связанные с парами доноров, имеющих один локализованный электрон. Однако поскольку в случае суперионных и ионных проводников интерес представляют температуры 100 К и выше, переходы носителей являются надбарьерными. Кроме того, в отличие от полупроводников двухъямные потенциалы могут быть приписаны совершенно определенным местам в решетке, что позволяет считать, что у каждой ямы в паре свой деформационный потенциал Λ_1 и Λ_2 соответственно. Кроме того, плечо такой пары r_{pair} постоянно. Поэтому даже с учетом $r_{\text{pair}} \ll \lambda$ переходы иона в паре связаны не с градиентом деформации, а с разностью $\Lambda_1 - \Lambda_2$. В результате ультразвуковая волна по типу рассмотренной выше ультразвуковой релаксации модулирует вероятности переходов между потенциальными ямами, что приводит к изменению поляризации. Соответствующий коэффициент поглощения в отсутствие пьезоэффекта равен (ср. (54) и (59))

$$\alpha_{\text{loc},i} = \frac{(\Lambda_1 - \Lambda_2)^2 N_{\text{pair}}}{2k_B T \rho s^3} \frac{\omega^2 \tau_{\text{loc},i}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{loc},i}^2}, \quad (64)$$

где N_{pair} — количество симметричных однократно заполненных потенциальных ям; симметричными будем называть потенциальные ямы, для которых предэкспоненциальный множитель в выражении для времени релаксации $\tau_{\text{loc},i}$ одинаков слева и справа от седловой точки; $\tau_{\text{loc},i} = \tau_{\text{loc},i}^* \exp(V_{\text{loc}}/k_B T)$, V_{loc} — высота потенциального барьера, с преодолением которого связан переход в паре из одной потенциальной ямы в другую. Аналогично полупроводникам формула (63) легко обобщается на случай суперионного полупроводника с пьезоэффектом.

Очевидно, что в случае, когда времена диэлектрической (на локализованных ионах) и максвелловской релаксаций на мобильных ионах сильно различаются, оба механизма проявляются независимо. В противном случае необходимо оба механизма рассматривать совместно, используя стандартную систему уравнений, в которой диэлектрическая проницаемость обладает действительной и мнимой частями [154]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2, \quad (65)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2 \tau_{\text{loc},i}^2},$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau_{\text{loc},i}}{1 + \omega^2\tau_{\text{loc},i}^2},$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость нерасплавившейся решетки, $\Delta\varepsilon$ — релаксационная часть диэлектрической проницаемости. Нетрудно показать, что при деформационном взаимодействии

$$\Delta\varepsilon = q_i r_{\text{pair}} (\Lambda_1 - \Lambda_2) / k_B T.$$

Экспериментальное разделение пьезоэлектрического и деформационного механизмов по-прежнему нужно проводить по ориентационным зависимостям. Кроме того, полезным может оказаться приложение внешнего постоянного электрического поля E_0 , по-разному влияющего на обе составляющие (через трансляционную подвижность и изменение населенности пар).

Другой подход к расчету коэффициента поглощения звука в суперионных проводниках предложен в [154], где α рассчитывался по формулам, описывающим поглощение звука в двухфазной жидкости. Чтобы один тип ионов оказался неподвижным, ему приписывалась масса, в 1000 раз больше массы подвижных ионов. Транспортные коэффициенты, входящие в коэффициент поглощения звука, связанные с вязкостью (сдвиговой и объемной) и теплопроводностью (коэффициент объемного расширения и теплопроводности), вычислялись путем использования экспериментальной радиальной функции распределения $g(r)$ для разных температур и подбора подходящего парного потенциала. В результате получается квадратичная частотная зависимость для α и нужный порядок величины для RbAg_4I_5 , Ag_3SI , PbF_2 . Разумеется, полное пренебрежение периодическим потенциалом вряд ли можно обосновать, но расчеты в духе жидкостной модели позволяют выделить вклад нерасплавившейся решетки. Как показывают эксперименты в расплавах суперионных проводников (соли) (см., например, [156]), коэффициенты поглощения звука различаются мало: что свидетельствует о том, что влияние периодического потенциала достаточно слабое. Другие теоретические модели, также используемые с разной эффективностью при вычислении коэффициента поглощения звука в суперионных проводниках, излагаются в [157, 158].

Кроме того, отметим также недавнюю работу [160], в которой исследовались суперионные (протонные) проводники CsDSO_4 и CsHSO_4 . Переход в суперионное состояние в этих материалах выражен очень резко: упругие модули уменьшаются на 50 %, а коэффициент поглощения звука возрастает на порядок. В суперионном состоянии исследованный температурный диапазон мал, и сделать какое-либо заключение о температурной зависимости α трудно. Тем не менее авторы [160] считают, что поглощение звука связано с перераспределением локального беспорядка в пределах ячейки основной кристаллической решетки. Такая интерпретация полностью игнорирует появление трансляционной подвижности у ионов. Однако, поскольку данные об электропроводности не приводятся, сделать заключение об основном механизме релаксации достаточно сложно.

Таким образом, основные экспериментальные результаты и расчетные схемы в суперионных и ионных проводниках показывают, что вклады в поглощение звука могут давать нелокализованные и локализованные проявления беспорядка в одной из ионных подсистем. Главным критерием для разделения механизмов является проявляющаяся при нелокализационных движениях пропорциональность $\alpha \sim \sigma(\omega)$ и $\alpha \sim \omega^2$. При этом физические механизмы, ответственные за электропроводность и поглощение звука, идентичны. Поэтому акустические эксперименты, проведение которых, в принципе, более сложно по сравнению с электрическими, являются целесообразными при измерениях в низкоомных суперионных проводниках для исключения вклада в результаты измерений со стороны электрических контактов, а также при использовании различных типов волн, что позволяет измерить при известной $\sigma(\omega)$ и $\sigma(0)$ компоненты деформационного тензора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Даль В. Толковый словарь живого великорусского языка. Т. III. — М.: Русский язык, 1980.
2. Займан Дж. Модели беспорядка. — М.: Мир, 1982.
3. Egelstaff P.A.// Nuovo Cimento. Ser. 1. 1990. V. 120. P. 403.
4. Stewart G.W.// Chem. Rev. 1929. V. 6. P. 483.
5. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. — М.: Наука, 1982.
6. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. — М.: Наука, 1978.
7. Гитис М.Б., Михайлов И.Г.// Акуст. ж. 1966. Т. 12. С. 145.
8. Мишин Ю.М., Разумовский И.М.// ЖЭТФ. 1989. Т. 96. С. 1837.
9. Ashcroft N.W.// Nuovo Cimento. Ser. 1. 1990. V. 12D. P. 597.
10. Барьяхтар В.Г., Михайлов Л.Е., Ильинский А.Г. и др.// ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 1404.
- [11] Enderby J.E.// Nuovo Cimento. Ser. 1. 1990. V. 12D. P. 633.
12. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. — М.: Наука, 1965.
13. Verkerk P.// Nuovo Cimento. Ser. 1. 1990. V. 12D. P. 441.
14. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей// Собр. избр. трудов. Т. 3. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
15. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. — М.: Физматгиз, 1961.
- 15а. Гитис М.Б. Беспорядок и порядок в длинноволновой высокотемпературной акустике (II): монокристаллы жидкости// УФН. 1992. Т. 162, № 11 (следующая статья в данном номере журнала).
16. Михайлов И. Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. — М.: Наука, 1964.
17. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971.
18. Гитис М.Б.// ЖЭТФ. 1974. Т. 67. С. 364.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. — М.: Наука, 1965.
20. Граната А., Люкке К.// Физическая акустика. Т. IV А/ Под ред. У. Мэзона. — М.: Мир, 1969. — С. 261.
- [21] Мэзон У.// Физическая акустика. Т. IV А/ Под ред. У. Мэзона. — М.: Мир, 1969. — С. 345.
22. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. — М.: Атомиздат, 1975.
23. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. — М.: Наука, 1985.
24. Гитис М.Б., Чайковский И.А. Распространение звука в легированных полупроводниках. — Кишинев: Штиинца, 1986.
25. Ахиезер А.И.// ЖЭТФ. 1938. Т. 8. С. 1318.
26. Ландау Л.Д., Румер Ю.Б.// ЖЭТФ. 1937. Т. 11. С. 18.
27. Miller P.B.// Phys. Rev. 1965. V. 137. P. 1937.

28. Гуревич Л.Э., Шкловский Б.И.// ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 1726.
29. Кривоглаз М.А., Черевко А.С.// ФММ. 1959. Т. 8. С. 161.
30. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1981.
- [31] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
32. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М.: Наука, 1971.
33. Такер Дж., Рэмплин В. Гиперзвук в физике твердого тела. — М.: Мир, 1975.
34. Woodruff T.O., Ehremcisti H.E.// Phys. Rev. 1961. V. 123. P. 1553.
35. Гуревич В.Л., Эфрос А.Л.// ЖЭТФ. 1966. Т. 51. С. 1693.
36. Mat H.J.// Physical Acoustics. V. 8. — New York; London, 1971. — P. 279.
37. Maris H.J.// Phys. Rev. 1968. V. 175. P. 1077.
38. Гуляев Ю.В., Козорезов А.Г.// ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С. 1551.
39. Гуляев Ю.В., Козорезов А.Г., Красильников М.А.// ФТТ. 1985. Т. 21. С. 2397.
40. Гуляев Ю.В., Иванов С.Н., Козорезов А.Г. и др.// ЖЭТФ. 1983. Т. 83. С. 672.
- [41] Логачев Ю.А., Мойжес Б.Я.// ФТТ. 1973. Т. 15. С. 2888.
42. Логачев Ю.А.// ФТТ. 1973. Т. 15. С. 3454.
43. Логачев Ю.А.// ФТТ. 1974. Т. 16. С. 3109.
44. Каган В.Д.// ФТТ. 1981. Т. 23. С. 1551.
45. Fitzgerald T.M., Chick B.B., Truell R.// J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 1639.
46. Keller K.R.// J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 3777.
47. Леманов В.В., Авдонин В.Я., Петров А.В.// Письма ЖЭТФ. 1970. Т. 12. С. 515.
48. Ахмеджанов Ф.Р., Леманов В.В., Насыров А.Н., Петров А.В.// Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 4. С. 1073.
49. Леманов В.В., Петров А.В., Ахмеджанов Ф.Р., Насыров А.Н.// ФТТ. 1979. Т. 21. С. 3671.
50. Иванов С.Н., Котелянский И.М., Хазанов Е.Н.// ФТТ. 1975. Т. 17. С. 349.
- [51] Иванов С.Н., Котелянский И.М., Хазанов Е.Н.// ФТТ. 1984. Т. 26. С. 641.
52. Иванов С.Н., Хазанов Е.Н.// ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 294.
53. Carruthers P.// Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1449.
54. Kozoresov A.G.// Phys. Lett. 1983. V. 97A. P. 399.
55. Гуляев Ю.В., Козорезов А.Г., Красильников М.В.// ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 243.
56. Григорович Г.М., Илизавский Ю.В., Рувинский М.А.// ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3671.
57. Андреев А.П., Ахметов С.Ф., Давыдченко А.Г. и др.// ФТТ. 1982. Т. 24. С. 1228.
58. Ефищенко П.Ю., Чарная Е.В.// ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2436.
59. Stephen M.T. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 1809.
60. Ping Sheng, Zhao - Qing Zhang// Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 1879.
- [61] Kirkpatrick T.R.// Phys. Rev. 1985. V. B31. P. 5746.
62. Тиман Б.Л.// ФТТ. 1970. Т. 12. С. 363.
63. Дамаск А., Дине Дж. Точечные дефекты в металлах. — М.: Мир, 1961.
64. Косевич А.М. Основа механики кристаллической решетки. — М.: Наука, 1972.
65. Flynn C.P. Point Defects and Diffusion. — London: Oxford Univ. Press, 1972.
66. Инденбом В.Л., Орлов А.Н. Вступительная статья// Термически активированные процессы в кристаллах. — М.: Мир, 1973. — С. 5.
67. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. — М.: Наука, 1973.
68. Логунов В.А.// ФТТ. 1986. Т. 28. С. 3466.
69. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. — М.: Металлургия, 1969.
70. Гитис М.Б.// ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 1046.
- [71] Александров Л.Н., Зотов В.И. Внутреннее трение дефектов в полупроводниках. — М.: Наука, 1979.
72. Гитис М.Б.// ФТТ. 1975. Т. 17. С. 908.
73. Сканаби Г. Физика диэлектриков. — М.; Л.: Гостехиздат, 1949.
74. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.
75. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников В.П. Физика полупроводников. — М.: Наука, 1977.
76. Weinreich G.// Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 321.
77. Poterantz M.// Proc. IEEE. 1965. V. 53. P. 1438.
78. См. [21].
79. Sakirai H., Suzuki K.// J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. P. 4192.
80. Илизавский Ю.В., Стернин В.М.// ФТТ. 1984. Т. 26. С. 2000.

- [81] Аверкиев Н.С., Илсавский Ю.В., Стернин В.М.// ФТТ. 1984. Т. 28. С. 2005.
82. Weinreich G., Sanders T.M., White H.// Phys. Rev. 1959. V. 154. P. 33.
83. Bardeen J., Shockley W.// Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 72.
84. Hutson A.R., White D.L.// J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 40.
85. Гуревич В.Л.// ФТТ. 1962. Т. 4. С. 909.
86. Смит Р. Полупроводники. — М.: Мир, 1982.
87. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. — Л.: Наука, 1972.
88. Southgate P.D.// Proc. Phys. Soc. 1960. V. 76. P. 385.
89. White D.L.// J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 2547.
90. Мак-Фи Дж. Распространение и усиление звуковых волн в пьезоэлектрических полупроводниках.// Физическая акустика. Т. IVA/ Под ред. У. Мэзона. — М.: Мир, 1969. — С. 13.
[91] Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. — М.: Мир, 1972.
92. Гуляев Ю.В., Морозов А.И., Проклов В.В. Препринт ИРЭ АН СССР. — Москва, 1969.
93. Гуревич В.Л., Эфрос А.Л.// ЖЭТФ. 1963. Т. 44. С. 2131.
94. Сидоров И.Н. Рекомбинационные процессы при распространении звуковых волн в полупроводниках. — Автореф. дис. ... к а н д. физ.-мат. наук. — Кишинев, 1977.
95. Hopfield J.// Phys. Rev. Lett. 1962. V. 8. P. 311.
96. Dumke W.P., Maerring R.R.// Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1974.
97. Greebe A.A., van Dalen J.// Phil. Res. Rept. 1969. V. 24. P. 168.
98. Гитис М.Б., Чайковский И.А.// ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2466.
99. Chaikovskii I.A., Gitis M.B.// J. Phys. D. 1979. V. 12. P. 1559.
100. Гитис М.Б.// ФТТ. 1989. Т. 31. С. 166.
[101] Герман А.А., Гитис М.Б., Чайковский И.В.// ФТТ. 1990. Т. 32. С. 3245.
102. Гальперн Ю.С., Эфрос А.Л.// ФТТ. 1969. Т. 11. С. 3201.
103. Гитис М.Б., Чайковский И.А.// ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 263.
104. Лифшиц И.М., Гредескул С.А., Пасиур Л.А. Введение в теорию неоднородных систем. — М.: Наука, 1982.
105. Гитис М.Б., Гуляев Ю.В., Чайковский И.А.// Письма ЖЭТФ. 1976. Т. 28. С. 537.
106. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982.
107. Гальперин Ю.М., Дричко И.Л., Шамиур Д.В.// ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2579.
108. Vchida I., Ishiguro T., Sasaki Y., Suzuki T.// J. Phys. Soc. Japan. 1964. V. 19. P. 674.
109. Кетис Б.П.// ФТТ. 1979. Т. 21. С. 229.
110. Кетис Б.Л., Кривка И.// Литов. физ. сб. 1979. Т. 19. С. 107.
[111] Желудев И.И. Физика диэлектриков. — М.: Наука, 1968.
112. Гитис М.Б., Копанский А.Г.// ФТП. 1978. Т. 12. С. 886.
113. Гитис М.Б., Копанский А.Г., Чайковский И.А.// ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2466.
114. Кетис Б.П., Кривка И.// ФТП. 1981. Т. 15. С. 2048.
115. Кетис Б.П., Кривка И.// ФТП. 1986. Т. 20. С. 1153.
116. Hearn E., Yasar T.// J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2086.
117. Harnic E.// J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 2563.
118. Дричко И.Л., Коган С.И.// ФТТ. 1972. Т. 14. С. 3378.
119. Шейнкман М.К., Шик А.Я.// ФТП. 1976. Т. 10. С. 209.
120. Шик А.Я.// ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 1859.
[121] Гальперин Ю.М., Гершензон Е.М., Дричко И.Л., Литвак-Горская Л.Б.// ФТП. 1990. Т. 24. С. 3.
122. Pomerantz M.// Phys. Rev. 1970. V. B 1. P. 4029.
123. Miyasato T., Akao E., Ishiguro M.// Japn. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1710.
124. Pollak M., Geballe // Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 1742.
125. Гананольский Е.М., Тараканов В.В.// ФТТ. 1968. Т. 10. С. 993.
126. Гуляев Ю.В., Кмита А.М., Медведь А.В., Морозов А.И.// ФТТ. 1970. Т. 12. С. 690.
127. Гананольский Е.М., Тараканов В.В.// ФТТ. 1970. Т. 12. С. 3562.
128. Гананольский Е.М., Тараканов В.В.// ФТТ. 1972. Т. 14. С. 487.
129. Pollak M.// Phys. Rev. 1964. V. 133A. P. 1564.
130. Гальперин Ю.М., Приев Э.Я.// ФТТ. 1986. Т. 28. С. 692.
[131] Ахизер А.И., Каганов М.И., Любарский Г.Я.// ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 837.
132. Абрикосов А.А. Введение в теорию нормальных металлов. — М.: Наука, 1972.
133. Трибельский М.И., Ржевкин В.В.// ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 1860.
134. Томпсон Д., Парз В.// Физическая акустика. Т. IIIA/ Под ред. У. Мэзона. — М.: Мир, 1969.

— С. 347.

135. Гитис М.Б.// ФММ. 1976. Т. 42. С. 669.
136. Васильев А.Н., Гайдуков Ю.Л., Попова Е.А., Георгиус Р.Ш.// ФНТ. 1990. Т. 16. С. 1148.
137. MacKenzie I.K., Fabian J.// Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1635.
138. Физика суперионных проводников/ Под ред. М.Б. Саламона. — Рига: Зинатне, 1982.
139. Strock L.W.// Zs. phys. Chem. Abst. B. 1934. Bd. 25. S. 411; 1936. Bd. 31. S. 132.
140. Geller S.H Science. 1967. V. 157. P. 310.
- [141] Смоленский Г.А., Сотников А.В., Юкин Н.К.// ФТГ. 1984. Т. 26. С. 3063.
142. Dickens M.H., Hayes W., Hatchings MR. et al.// J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 4043.
143. Oberschmidt J.// Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 5038.
144. Kostadinov I.Z.// Phys. Lett. 1977. V. 64A. P. 85.
145. Nagao M., Kaneda T.// Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 2711.
146. Page J.H., Prieur J.Y.// Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 1684.
147. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. и др.// ФТТ. 1990. Т. 32. С. 329.
148. Беляев А.Д., Гололобов Ю.П., Мачулин В.Ф.// ФТТ. 1986. Т. 28. С. 197.
149. Каженис А.П., Самуленис В.И., Микученис В.Ф.// ФТТ. 1986. Т. 28. С. 1900.
150. Абрамович А.А., Шутилов В.А., Левицкая Т.Д.// ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2585.
- [151] Шутилов В.А., Абрамович А.А., Салахитдинов Ф.// ФТТ. 1986. Т. 28. С. 1302.
152. Алиев А.Э., Бурлак Я.В., Воробьев В.В. и др.// ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2826.
153. Воробьев В.В., Кулешов А.А., Чарная Е.В. и др.// ФТТ. 1989. Т. 31. С. 33.
154. Almond D.P., West J.// Sol. State Ionics. 1987. V. 23. P. 27.
155. Anita M., Okazaki H., Kabayaski M.// J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. P. 180.
156. Shirakata Y., Takesawa K., Tamaki S.// J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. P. 176.
157. Ishii T.// Sol. State Ionics. 1989. V. 28. P. 67.
158. Silva Moreira A.F.// Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1154.
159. Huberman B.A., Martin R.M.// Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 1498.
160. Щепетельников Б.В., Баранов А.М., Шувалов Л.А., Долбина В.А.// ФТТ. 1990. Т. 32. С. 254.

Статья поступила 27.04.92 г.