

На правах рукописи

Энкович Павел Вячеславович

**ИЗУЧЕНИЕ КВАНТОВЫХ ИЗОТОПИЧЕСКИХ  
ЭФФЕКТОВ В АЛМАЗЕ, КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ  
МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук (ИФВД РАН).

**Научный руководитель:** **Бражкин Вадим Вениаминович**  
доктор физико-математических наук,  
академик Российской академии наук,  
ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина  
Российской академии наук, директор

**Официальные оппоненты:** **Мелетов Константин Павлович**  
доктор физико-математических наук,  
ФГБУН Институт физики твердого тела  
Российской академии наук (ИФТТ РАН),  
ведущий научный сотрудник

**Мельник Николай Николаевич**  
кандидат физико-математических наук  
ФГБУН Физический институт  
имени П. Н. Лебедева РАН  
Российской академии наук (ФИАН),  
ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:** ФГБУН Институт спектроскопии  
Российской академии наук (ИСАН)

Защита состоится «\_2\_» декабря 2020 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при ФГБУН Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, расположенном по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФВД РАН <http://www.hppi.troitsk.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.ф.-м.н.

Т.В. Валянская

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования.

Одна из главных тенденций в развитии современной электроники связана с усложнением интегральных микросхем за счёт увеличения количества элементов и их миниатюризации. Согласно эмпирическому наблюдению, известному как закон Мура, количество элементов в схемах на единицу площади, за каждые 2 года увеличивается примерно в 2 раза. В настоящее время наблюдается замедление данной тенденции, связанное с выходом технологий миниатюризации на физический предел, дальше которого существенное влияние на работоспособность и функционирование микроэлектронных устройств оказывают законы квантовой физики. В связи с этим актуальными и востребованными становятся исследования, направленные на развитие квантовых технологий и на изучение квантовых эффектов в твёрдых телах. При переходе из классической области физики в квантовую, возникают новые величины, такие, например, как «нулевая» энергия. Из-за сложности прямого измерения нулевой энергии исследователи обычно ограничиваются изучением разнообразных квантовых эффектов, которые косвенно характеризуют изменение нулевой энергии и степень её влияния на свойства вещества. Квантово-механические эффекты в системе обычно удобно изучать на примере изотопов какого-либо элемента или соединения, поскольку многие свойства твёрдых тел, такие как удельный объём, коэффициент теплопроводности и др., в большей или меньшей степени определяются его изотопическим составом. Изменяя и варьируя изотопический состав твёрдых тел, можно управлять свойствами данного материала. Наряду с изотопическим замещением в твёрдых телах значительные воздействия на их квантовые свойства могут оказывать внешние параметры такие, например, как как давление и температура. Необходимо заметить, что изотопические эффекты в твёрдых телах, рассматриваемые в настоящей работе, являются чисто квантовыми эффектами, и обусловлены почти исключительно различием в массах изотопов. Среди большинства полупроводниковых элементов и соединений наиболее простыми и интересными для изучения являются алмазоподобные полупроводники, которые характеризуются тетраэдрической координацией атомов в кристаллической решётке, свойственной алмазу. К алмазоподобным полупроводникам, имеющим структуру алмаза, относятся кремний, германий,

серое олово и система твёрдых растворов германия и кремния. Среди них наибольший научный и практический интерес для изучения квантовых изотопических эффектов (т.е. влияния нулевой энергии на динамику решётки кристаллов при изотопическом замещении) представляют сам алмаз (аллотропная модификация углерода), кремний и, отчасти, германий. Данные вещества являются уникальными материалами в силу своих физических свойств и технологических применений. Несмотря на то, что алмаз является метастабильной модификацией углерода, он имеет чрезвычайно широкую область стабильности как по давлению (до 10 Мбар), так и по температуре (до 5000-6000°C при высоких давлениях). Структурные характеристики и частоты рамановских мод алмаза могут быть измерены с высокой точностью. Что касается кремния, то его полупроводниковые свойства взяты на вооружение практически всей современной микро- и нанoeлектроникой. Это же в определённой степени относится и к германию. С развитием методов и техники роста монокристаллов улучшается и их изотопическая чистота, что в совокупности с развитием экспериментальных методов, позволяет проводить прецизионные измерения их характеристик и свойств. Монокристаллы алмаза и кремния по химической и изотопной чистоте существенно превосходят образцы, произведённые ранее. Подводя итог, можно выделить несколько причин, по которым кремний, алмаз и германий являются интересными и актуальными объектами для изучения квантовых изотопических эффектов. Во-первых, углерод и отчасти кремний являются относительно «лёгкими» элементами, т.е. элементами с малым порядковым номером и небольшой массой атомов, следовательно, изотопические эффекты должны проявляться в них сильнее по сравнению с более тяжёлыми элементами. Во-вторых, алмаз, кремний и германий являются простыми и удобными объектами для рамановской спектроскопии, поскольку имеют в своих спектрах одиночные интенсивные линии, соответствующие оптическим фононам в центре зоны Бриллюэна. В-третьих, алмаз и кремний имеют высокие температуры Дебая, что позволяет надеяться на обнаружение заметных квантовых эффектов в этих веществах при температурах, сравнимых с комнатной. Так для алмаза комнатные температуры можно считать достаточно низкими, поскольку они во много раз меньше, чем его температура Дебая (2200 К). Для кремния температура Дебая составляет 640 К и поэтому в температурной области 77-300 К квантовые эффекты также должны быть существенны. И наконец, следует заметить, что характер поведения

квантовых эффектов в алмазе и кремнии при сжатии до сих пор недостаточно изучен и до конца не прояснён, поэтому необходимы дополнительные более точные измерения, которые позволят прояснить роль квантовых эффектов в алмазоподобных полупроводниках.

### **Цель диссертационной работы**

Как известно, при отсутствии в системе нулевых колебаний и теплового расширения, т.е. в гармоническом приближении изотопического эффекта в системе не существует, поскольку не меняются равновесное положение и объём системы, от которых зависят частоты колебаний атомов. Однако, нулевые колебания всегда присутствуют в системе в силу принципа неопределённости Гейзенберга, и при температурах ниже температуры Дебая вносят существенные поправки в колебательный спектр кристалла (т.е. в частоты и полуширины колебательных мод), которые необходимо учитывать. Исследование влияния изотопического замещения на спектр колебаний твёрдого тела обычно основывается на квазигармоническом приближении, в котором учитывается зависимость силовых постоянных связи и фононных частот от объёма и согласно которому среднеквадратичная амплитуда колебаний атомов пропорциональна  $M^{-1/2}$  (где  $M$  - масса изотопа). Замечено, что величина изотопического эффекта в кристаллах с разными типами связей различна. Наибольшие эффекты наблюдаются в молекулярных кристаллах с Ван-дер-Ваальсовым типом связей, а наименьшие эффекты наблюдаются в металлах. Изменение внешних термодинамических параметров таких, как давление и температура также в значительной мере могут влиять на масштаб изотопического эффекта в кристаллах. Так, например, воздействие давления на кристаллы с разным типом связей даёт разные вклады квантовых эффектов в уравнения состояния этих веществ. Эти вклады противоположны по знаку и приводят к двум основным видам фазовой диаграммы. Условно их можно разделить на случаи, которые качественно описываются кулоновским взаимодействием и взаимодействием с короткодействующим степенным отталкиванием. При сжатии квантовые эффекты усиливаются в кулоновской системе и ослабевают в системе с короткодействующим степенным взаимодействием. Изучение температурных и барических зависимостей частот рамановских мод изотопов различных веществ позволяет оценить характер поведения квантовых изотопических эффектов для этих веществ при изменении температуры и давления. Кроме того, по характеру

изменения квантовых изотопических эффектов для различных изотопов одного и того же вещества появляется возможность получить новую информацию о типе связи и потенциале межчастичного взаимодействия. Эти вопросы являлись предметом исследования настоящей работы.

В работе исследовались изотопически чистые кристаллы алмаза  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и кристаллы смешанного состава  $^{12}\text{C}_{50}^{13}\text{C}_{50}$ , а также изотопически чистые кристаллы кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  и германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ . Целью работы было изучение влияния давления и температуры на квантовые изотопические эффекты в алмазе, кремнии и германии. Причём в случае изотопов углерода исследовались изотопические эффекты как для чистых изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ , так и для изотопически смешанного состава  $^{12}\text{C}_{50}^{13}\text{C}_{50}$ . В случае кремния и германия исследовались изотопические эффекты только для изотопически чистых монокристаллов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  и  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ .

### **Научная новизна работы**

Изучение динамики кристаллической решётки алмаза, кремния и германия проводилось в большом количестве работ различными методами, включая: ультразвуковой и рентгеноструктурный анализ, нейтронную дифракцию, рамановское и бриллюэновское рассеяние. Часть измерений проводилась в условиях воздействия температуры и давления в широком диапазоне, ряд измерений проводился при нормальном давлении. В работах [1-6] изучались структурные свойства алмаза различного изотопического состава при воздействии высоких давлений. Основная часть этих работ [1, 2, 5, 6] была посвящена изучению параметра решётки или молярного объёма алмаза, и значительно меньшее количество работ было посвящено изучению частот фононных мод в алмазе [3, 4]. К сожалению, недостаточная экспериментальная точность проведённых измерений так и не позволила сделать однозначных выводов о характере поведения квантовых эффектов в алмазе под давлением. Что касается кремния, то он является более сложным объектом для изучения изотопических эффектов, поскольку имеет более низкую температуру Дебая ( $\Theta_{\text{D}}$  кремния  $\approx 640$  К) по сравнению с алмазом ( $\Theta_{\text{D}}$  алмаза  $\approx 2200$  К). Измерения параметров решётки кремния [7, 8] показали, что даже при низких температурах разница удельных объёмов двух наиболее различных, крайних изотопов  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  не превышает 0.017% – 0.019% (в три раза меньше чем у изотопов углерода  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  при комнатной температуре). Исследование квантовых

изотопических эффектов методом рамановского рассеяния для изотопически чистых монокристаллов кремния ранее не проводилось. В ряде работ изучались кристаллы кремния различного изотопического состава при комнатной температуре (например, [9]) либо при низкой (фиксированной) температуре [10, 11], при этом отмечалось, что вклад квантовых эффектов, хоть и очень малый, по-видимому, может быть измерен. Температурные зависимости частот для рамановских спектров проводились, лишь, с использованием природного изотопа кремния, близкого по составу к  $^{28}\text{Si}$  [12, 13]. Рамановские исследования изотопически чистых монокристаллов кремния под давлением ранее вообще не проводились. Это связано как с малостью ожидаемых эффектов в кремнии, так и с существующими трудностями получения изотопически чистых монокристаллов высокого качества. По сравнению с алмазом и кремнием квантовый изотопический вклад в свойства германия является самым маленьким. Для сравнения, относительная разница параметров решётки для изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в 1.5-1.7 раз превышает аналогичную величину для изотопов германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ . Заметную величину квантового изотопического эффекта в германии можно ожидать при температурах начиная с 80 К и ниже. В настоящей работе сообщается о результатах детального исследования рамановского рассеяния изотопически чистыми и изотопически смешанными кристаллами алмаза при высоких давлениях. Значительное расширение диапазона давлений и увеличение точности измерений в гидростатических условиях должны были стать решающими факторами при выяснении характера поведения квантовых изотопических эффектов в алмазе при сжатии. Также в работе сообщается о результатах прецизионного изучения рамановских спектров для изотопически чистых монокристаллов кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  и германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$  в широком температурном интервале (8 - 300 К для кремния и 80 - 300 К для германия). Дополнительно для монокристаллов кремния были проведены исследования при высоких гидростатических давлениях до 12 ГПа.

Подводя итоги, **научная новизна работы** заключается в следующем:

- 1) Прецизионные измерения рамановских спектров в изотопически чистых кристаллах алмаза в гидростатических условиях в широком диапазоне давлений выявили инверсию барической зависимости квантовых изотопических эффектов при сжатии.

- 2) Для кристаллов алмаза с изотопически смешанным составом обнаружено существенное уменьшение эффективной массы при сжатии, вызванное главным образом влиянием изотопического беспорядка.
- 3) Проведено первое систематическое исследование рамановского рассеяния для изотопически чистых монокристаллов кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в диапазоне температур 8-296 К, а также при температурах 80 К и 296 К в диапазоне давлений до 12 ГПа. Впервые квантовый изотопический эффект в кремнии при низких температурах изучен по данным рамановской спектроскопии. Установлено, что при имеющейся точности измерений сделать вывод о поведении квантовых изотопических эффектов в кремнии при сжатии не представляется возможным.
- 4) Проведено первое систематическое исследование рамановского рассеяния для изотопически чистых монокристаллов германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$  в диапазоне температур 80-296 К. Обнаружено, что квантовые изотопические эффекты в германии надёжно фиксируются при низких температурах и качественно согласуются с теоретическими оценками.

#### **Практическая и научная значимость работы:**

Исследованные вещества – алмаз, кремний и германий широко применяются на практике. Алмаз используется в различных отраслях промышленности и современной техники как инструментальный, конструкционный и оптический материал. Изотопы углерода с управляемым изотопическим составом востребованы в промышленности и активно изучаются после обнаружения значительного роста теплопроводности в высокочистом алмазе, обогащенном по изотопу  $^{12}\text{C}$ . Уникальные свойства алмазов, модифицированных по изотопу  $^{13}\text{C}$ , также активно изучаются для потенциального использования в качестве детекторов нейтронов. Кремний и германий являются основными материалами полупроводниковой промышленности. Изотопы кремния перспективны для создания элементов спиновой электроники, световодных структур для волоконной оптики ближнего ИК-диапазона, нового поколения детекторов ядерных частиц и ионизирующих излучений. Рассматривается также потенциальное использование изотопически чистого кремния в квантовых компьютерах.

В связи с этим изучение квантовых изотопических эффектов в этих веществах, а также изучение характера их поведения в широком диапазоне

температур и давлений имеют большое значение с практической и научной точек зрения. Кроме этого, при изучении квантовых эффектов в алмазе, кремнии и германии может быть прояснён тип эффективного межчастичного взаимодействия в широком диапазоне давлений.

#### **Защищаемые положения:**

- 1) Прецизионные экспериментальные исследования рамановских частот различных изотопов углерода в решётке алмазе в широком диапазоне давлений.
- 2) Обнаружение инверсии изотопических эффектов в алмазе при сжатии.
- 3) Обнаружение сильных эффектов изотопического беспорядка в рамановских спектрах изотопически смешанного алмаза в широком диапазоне давлений (до 73 ГПа).
- 4) Обнаружение и исследование квантовых изотопических эффектов по данным рамановских измерений для различных изотопов кремния и германия.

#### **Методы исследования и достоверность результатов**

Измерения спектров рамановского рассеяния монокристаллов алмаза и кремния разного изотопического состава под давлением проводились в ячейке высокого давления с алмазными наковальнями оригинальной конструкции, разработанной в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН. Данные измерения проводились как при комнатной, так и при низких температурах.

Для измерения спектров рамановского рассеяния от образцов из алмазной камеры использовалась микро-рамановская установка, состоящая из  $Ar^+$  лазера (Melles Griot 543), тройного решёточного спектрометра TriVista 555 с CCD детектором, стереомикроскопом Olympus BX51WI с объективами различной кратности (10x, 20x и 50x), а также системы линз и зеркал. Регистрация рассеянного света происходила в геометрии обратного рассеяния. В качестве интерфейсной оболочки для проведения и обработки данных использовались следующие программы: TriVista для управления спектрометром, WinSpec для регистрации спектров и Origin для анализа данных и построения графиков.

Низкотемпературные измерения были проведены: для изотопически чистых монокристаллов кремния в оптическом гелиевом криостате (Oxford Optistat SXM) в диапазоне температур 8-296 К, а также для изотопически чистых монокристаллов кремния и германия в криосистеме LinKam в диапазоне

температур 80-296 К.

Достоверность и надёжность представленных в работе результатов обеспечивается воспроизводимостью при повторении экспериментов и согласием между данными из разных экспериментальных серий, а также согласием с данными других работ, в тех случаях, когда они имеются.

#### **Апробация результатов.**

Основные результаты диссертации докладывались на следующих 12 конференциях: международной школе «Deep Carbon Observatory Summer School», (MT, USA, 2014); XIII, XV, XVI и XVIII школах-конференциях молодых ученых "Проблемы физики твёрдого тела и высоких давлений" (Сочи, 2014, 2016, 2017, 2019); научной конференции «Пятый Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света», (Новосибирск, 2015); IX конференции "Физика сильно сжатого вещества", (Троицк, 2015); XIV и XVII конференциях «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», (Троицк, 2016, 2019); международной конференции «54<sup>th</sup> European High Pressure Research Group (EHPRG) International Meeting on High Pressure Science and Technology (Bayreuth, Germany, 2016); международной конференции «The 26<sup>th</sup> International Conference on High Pressure Science & Technology», (Beijing, China, 2017); XX Всероссийской школе - семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-20, (Екатеринбург, 2019); а также на научных семинарах в ИФВД РАН.

#### **Публикации.**

Основные материалы диссертации были опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базу Web of Science и рекомендованных ВАК.

#### **Личный вклад автора.**

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены лично автором. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в настоящей работе, а также в подготовке публикаций в печать.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, благодарностей, основных публикаций автора по теме диссертации и списка

докладов на конференциях по теме диссертации. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, включая 49 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы включает 162 наименования, занимающих объём 12 страниц.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы, излагается научная новизна работы, кратко описываются экспериментальные методики и приводятся основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертационной работы имеет обзорный характер. Глава состоит из четырёх разделов. **В первом разделе** приведены общие сведения о гармонических и ангармонических колебаниях, вводится понятие нулевых колебаний и нулевой энергии. Проводятся оценки макроскопических эффектов в твёрдых телах, обусловленных существованием нулевой энергии. На основании этих оценок выбирается простой и практически не вносящий дополнительных погрешностей способ представления экспериментальных данных при анализе изотопических эффектов. **Второй раздел** посвящён рассмотрению изотопических эффектов, возникающих в твёрдых телах. Предметом рассмотрения являются только те эффекты, которые обусловлены различием в массах изотопов, другие физические величины, которые могут иметь разные значения для кристаллов с различным изотопическим составом, такие, например, как магнитный и квадрупольный моменты ядер, сечения поглощения и рассеяния нейтронов и т.п. в данном обзоре не рассматриваются. В обзоре обсуждается главным образом влияние изотопических эффектов на структурные свойства кристаллов, которые проявляются, например, в различиях параметров кристаллической решётки, упругих свойствах твёрдых тел и частот нормальных мод колебаний решётки. **В третьем разделе** описываются структура и физические свойства алмазоподобных полупроводников. Основное внимание уделено описанию влияния изотопического состава на параметры решётки алмаза, кремния и германия, приводится общая информация по изотопам углерода, кремния и германия. **В четвёртом разделе** описано влияние давления на динамику решётки алмаза, кремния и германия. Приводится описание работ, посвящённых изучению влияния давления на упругие характеристики алмаза и кремния, а также на их параметры решётки. Рассматривается полиморфизм в алмазе, кремнии и германии, обсуждаются их фазовые диаграммы. Также в этом разделе обосновывается использование в эксперименте чувствительного метода исследования – рамановской спектроскопии. Проводится краткий экскурс в

теорию эффекта Рамана. Сравняются и обсуждаются проводившиеся ранее работы по исследованию оптических фононов в алмазе, кремнии и германии методом рамановского рассеяния.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальной установки и методики эксперимента. Глава состоит из трёх частей, посвящённых приготовлению образцов, описанию ячейки высокого давления с алмазными наковальнями и особенностям микро-рамановской установки. **В первой части** главы вкратце рассказывается о способах получения исследуемых в работе монокристаллов алмаза, кремния и германия различного изотопического состава. **Вторая часть** главы посвящена описанию конструктивных особенностей ячейки высокого давления с алмазными наковальнями и принципам её работы. С описанием подготовки камеры к экспериментам можно ознакомиться в следующих главах диссертации 4 и 5. Помимо самой камеры высокого давления с алмазными наковальнями во второй части главы большое внимание уделено выбору алмазных наковален и сред, передающих давление, а также материалам гasket и датчикам давления. Наилучшей средой, передающей давление, является гелий, так как он имеет наибольшее из всех веществ давление затвердевания и низкий предел текучести в твёрдой фазе. В конце описывается принцип заполнения алмазной камеры газами на специальной газовой установке, главным элементом которой является металлический сосуд высокого давления. **В третьей части** главы описывается экспериментальная микро-рамановская установка и её основные составляющие - источник излучения высокой интенсивности и монохроматор. Источником оптического излучения являлся многомодовый Ar<sup>+</sup> лазер (Melles Griot 543) воздушного охлаждения на длине волны 488 нм. Для фокусировки лазерного излучения на образцах и сбора рассеянного излучения использовался стереомикроскоп Olympus BX51WI с объективами различной кратности: 10x, 20x и 50x. Для исследования температурной зависимости рамановского рассеяния в алмазе и кремнии на базе микроскопа Olympus BX51WI использовалась криосистема Linkam, позволяющая проводить низкотемпературные измерения до 77 К. Для регистрации рамановских спектров использовался тройной монохроматор TriVista 555 (Princeton Instruments) с охлаждаемым CCD-детектором. Для проведения низкотемпературных измерений образцов из алмазной камеры использовался гелиевый криостат Optistat SXM (фирмы Oxford Instruments), позволяющий проводить измерения при температурах 4.2–300 К. В конце второй

главы проводится анализ погрешностей измерений в проведённых экспериментах, которые связаны с: точностью определения давления, точностью определения температуры и точностью определения положения рамановской линии. Поскольку погрешности определения температуры и давления, согласно нашим оценкам, находятся в пределах допустимых значений и не влияют существенно на величину изучаемого квантового эффекта, то основное внимание было уделено анализу погрешностей, связанных с определением положения рамановской линии в алмазе, кремнии и германии. Суммируя все возможные погрешности и степень их влияния на итоговую погрешность измерения рамановских частот изотопов углерода и кремния во всем диапазоне температур и давлений, мы оценили сравнительную (для каждого эксперимента) точность определения положения максимума рамановского пика от образцов алмаза как  $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$  для изотопов  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , как  $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$  для смеси изотопов  $^{12.5}\text{C}$  во всем диапазоне давлений, и как  $\pm 0.15 \text{ см}^{-1}$  для изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  в диапазоне температур 10-80 К и  $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$  для изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  и германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  в температурном диапазоне 80-296 К.

**Третья глава** посвящена экспериментальному изучению рамановского рассеяния в изотопически чистых  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и изотопически смешанных  $^{12.5}\text{C}$  монокристаллах алмаза при сверхвысоких давлениях. Глава состоит из трёх частей, в которых описывается подготовка и проведение эксперимента, проводится обсуждение и анализ основных результатов и формулируются выводы. **В первой части** главы показана начальная стадия подготовка эксперимента, которая заключалась главным образом в подготовке алмазной камеры к работе (измерениям). **Во второй части** приводится обсуждение измерений и полученных результатов. При комнатной и низкой температурах были измерены спектры рамановского рассеяния для изотопически чистых алмазов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  и алмаза смешанного изотопического состава  $^{12.5}\text{C}$  (см. [14, 15]). Проводилось изучение положения наиболее интенсивной линии в алмазе, соответствующей 3-х кратно вырожденному оптическому колебанию  $F_{2g}$ , в зависимости от внешних воздействий (температуры и давления). При температуре 296 К для чистых изотопов  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  рамановская линия занимает положение на частотах  $1282.5 \text{ см}^{-1}$  и  $1332.1 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, а для смеси изотопов  $^{12.5}\text{C}$  - на частоте  $1311.5 \text{ см}^{-1}$ . С понижением температуры положение линии испытывает голубой сдвиг  $0.6 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с данными работы [16]. Интенсивности всех линий (см. рис. 1) нормированы на

единицу в максимуме, линии для моноизотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  представляют собой почти идеальные лоренцовские контуры. Образец  $^{13}\text{C}$  имеет несколько большую полуширину линии, чем  $^{12}\text{C}$ , что вероятно вызвано более высокой концентрацией дефектов. Для описания свойств изотопически разупорядоченных кристаллов в работе использовалось приближение виртуального кристалла (VCA), для изотопически чистых монокристаллов данная модель является обычным квазигармоническим приближением. Для изотопически разупорядоченного кристалла  $^{12.5}\text{C}$  обнаружилось заметное расхождение между положениями рамановской линии в эксперименте и в модели. Данное расхождение связано как с квантовыми эффектами, так и степенью изотопического беспорядка в кристалле. Расхождение между положениями линии для изотопически чистого алмаза  $^{13}\text{C}$  в эксперименте и оценками в рамках гармонического приближения является прямым следствием влияния нулевых квантовых колебаний на свойства алмаза.

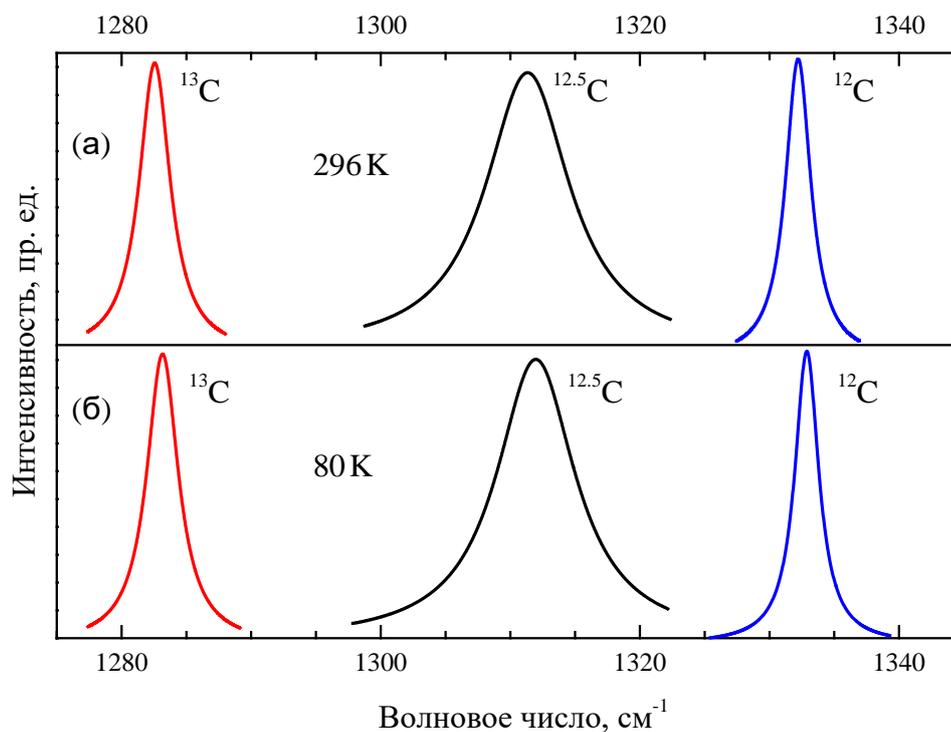


Рис. 1. Спектры алмаза с различным изотопическим составом в области наиболее интенсивной линии рамановского рассеяния, измеренные при комнатной температуре и температуре 80 К.

Исследования свойств алмаза, выполненные в алмазных камерах (под воздействием высоких давлений), приводят к ряду дополнительных сложностей. Эти сложности связаны с «маскировкой» и перекрытием полезного сигнала от изучаемых образцов паразитным сигналом от алмазных наковален в определённых диапазонах давлений. На рис. 2 показаны спектры исследуемых монокристаллов и их эволюция под давлением. С ростом давления наблюдается

сдвиг положения рамановской линии для образцов и алмазных наковален в сторону увеличения частоты. Поэтому в некоторых диапазонах давлений для разных изотопов рамановские линии хорошо прослеживаются, а в других диапазонах из-за фонового рассеяния алмазных наковален точность определения положения линии заметно ухудшается.

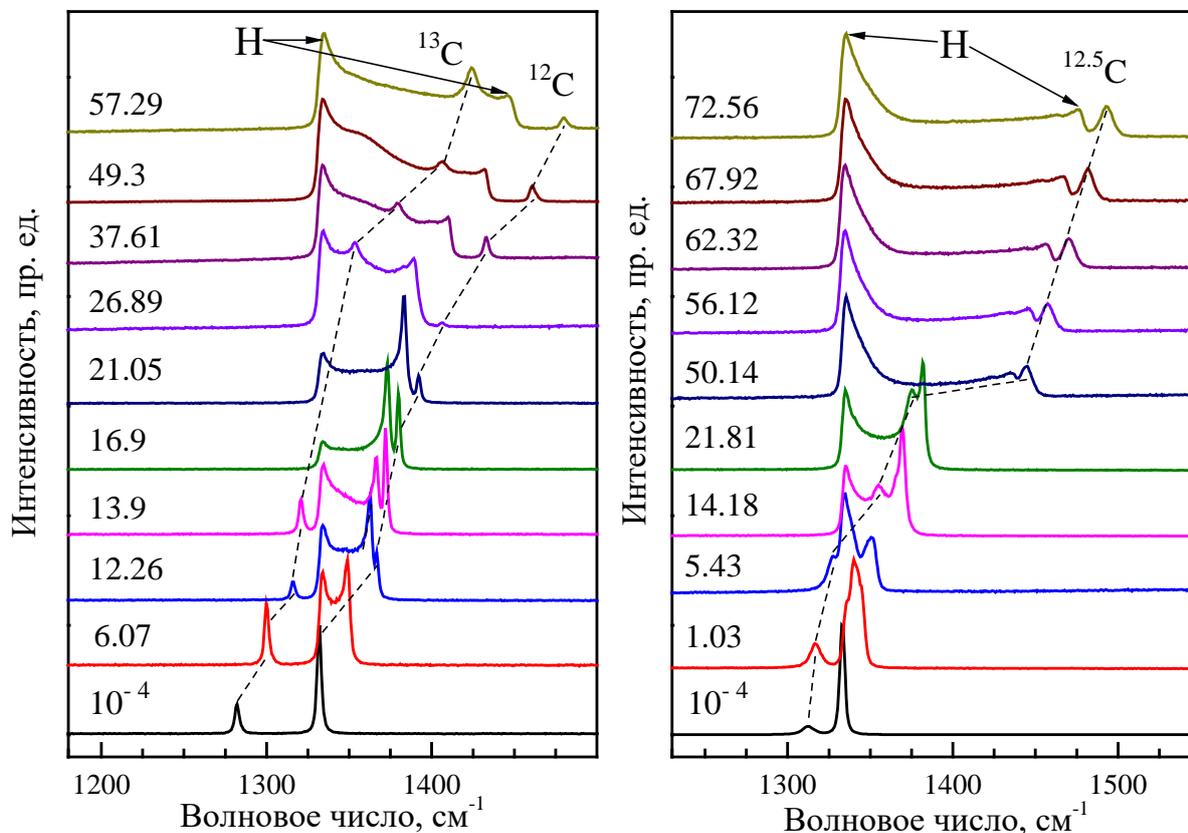


Рис. 2. Эволюция спектров рамановского рассеяния света в алмазе в зависимости от давления для изотопов углерода <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C (левая панель) и <sup>12.5</sup>C (правая панель) при комнатной температуре. Цифрами показано давление в ГПа. Символом Н обозначены пики от напряжённых алмазных наковален.

По экспериментальным данным были построены барические зависимости частот рамановского рассеяния для монокристаллов алмаза <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C и <sup>12.5</sup>C. Для обнаружения и изучения изменения характера поведения квантовых эффектов под давлением барические зависимости частот рамановского рассеяния для изотопов <sup>13</sup>C и <sup>12.5</sup>C были отнормированы (домножению на коэффициенты) таким образом, чтобы при атмосферном давлении частоты для разных монокристаллов совпадали. В результате обнаружилось, что отношение частот изотопа <sup>12</sup>C к <sup>13</sup>C сначала слабо уменьшается до 25-30 ГПа, а затем начинает возрастать при дальнейшем сжатии. Данное поведение частот хорошо иллюстрируется на рис. 3, где приведена зависимость отношения рамановских частот для кристаллов алмаза <sup>12</sup>C и <sup>13</sup>C от давления. Из полученных зависимостей можно сделать вывод

о том, что квантовые эффекты в алмазе сначала нарастают при сжатии до 30 ГПа, а потом уменьшаются при более высоких давлениях. При анализе экспериментальных данных наиболее реалистичную модель обработки результатов с наименьшей погрешностью даёт квадратичная зависимость. При аппроксимации данных линейной зависимостью большинство экспериментальных точек существенно выходит за рамки стандартного отклонения  $\sigma$ , за счёт чего погрешности линейной аппроксимации во много раз превышают аналогичные погрешности при аппроксимации данных квадратичной зависимостью. Найденное изменение величины квантовых эффектов - заметно меньше, чем в предыдущих оценках [1-3, 5].

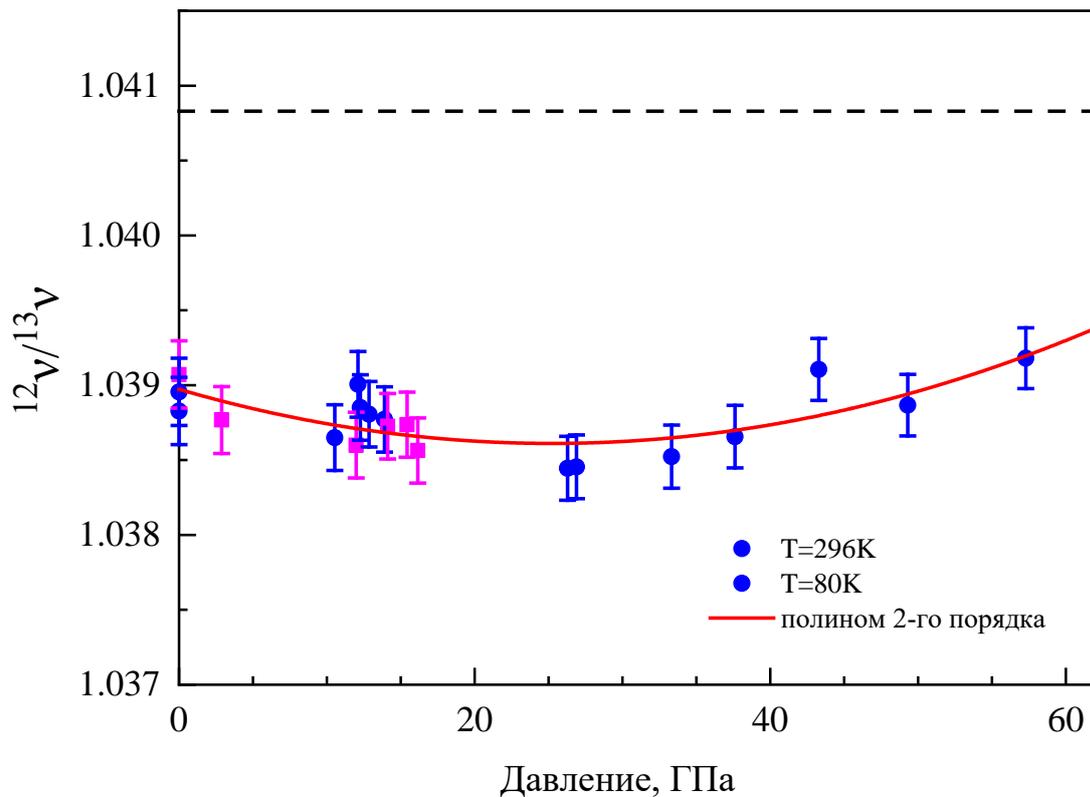


Рис. 3. Зависимость отношения рамановских частот для кристаллов алмаза  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  от давления. Кружочками и квадратами показаны экспериментальные данные при  $T = 296 \text{ K}$  и  $T = 80 \text{ K}$ , соответственно. Сплошной линией показан полином аппроксимации 2-го порядка. «Классическое» значение для отношения частот  $\sqrt{13/12} = 1.04083$  показано штриховой линией.

При переходе от сравнения частот рамановских мод к сравнению объёмов алмаз можно рассматривать как «идеальное грюнайзеновское» тело [6], для которого при сжатии выполняется простой закон Грюнайзена  $V/V_0 = (\nu_0/\nu)^\gamma$  где  $\gamma = 0.97$  в широком диапазоне давлений [6, 17, 18]. На основании расчётов можно сделать вывод, что разница объёмных модулей сжатия для изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  меняет знак при 30 ГПа и не превышает 0.15% во всем диапазоне давлений.

Эта разница в настоящее время не может быть измерена с помощью прямых методов.

При рассмотрении результатов исследования изотопически смешанного алмаза, оказалось, что отношение рамановской частоты изотопически смешанного алмаза  $^{12.5}\text{C}$  к частоте для изотопически чистого алмаза  $^{12}\text{C}$ , существенно изменяется с давлением, при этом величина эффекта заметно превышает погрешность измерений. Это изменение связано, главным образом, не с квантовыми эффектами, а с изменением эффективной массы при сжатии. Разница между арифметическим средним и эффективной массой увеличивается с ростом давления. При атмосферном давлении эффективная масса изотопа  $^{12.5}\text{C}$  равна  $12.38 \pm 0.01$  а.е.м., а при 73 ГПа она уже составляет  $12.33 \pm 0.02$  а.е.м. Само значение эффективной массы, точнее его отличие от среднего значения массы, определяется в том числе и квантовыми эффектами (примерно на 10 – 15 %), однако изменение эффективной массы вызвано, главным образом, влиянием изотопического беспорядка, как и в случае германия [19], для которого квантовыми эффектами при комнатной температуре вообще можно пренебречь.

Усиление эффектов изотопического беспорядка при сжатии в нашем эксперименте хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований алмаза с изотопическим беспорядком [20-22] и данными теоретических расчетов [23]. Изменение эффективной массы при сжатии в алмазе, очевидно связано с изменением эффективного межчастичного взаимодействия. Насколько нам известно, расчетов о влиянии давления на эффективную массу в алмазоподобных полупроводниках с изотопическим беспорядком до настоящего времени ранее не проводилось.

В третьей части формулируются **выводы:**

1. Прецизионные измерения рамановских спектров в кристаллах алмаза различного изотопического состава в широком диапазоне давлений в гидростатических условиях выявили инверсию барической зависимости квантовых изотопических эффектов при сжатии.
2. Алмаз ведет себя как условно «кулоновская» система при умеренных давлениях, как это было предположено в работе [3], однако при более высоких давлениях демонстрирует иное поведение, которое может быть связано с усилением влияния отталкивательной части межчастичного потенциала.
3. Полученные экспериментальные результаты являются хорошим тестом для первопринципных расчётов относительного вклада нулевой энергии в алмазе

в полную энергию при сжатии.

4. Экспериментально обнаружено большое изменение эффективной массы при сжатии для алмазов с изотопическим беспорядком.

5. Данные настоящего исследования были получены в расширенном диапазоне давлений для алмазов моноизотопического состава с использованием гидростатической среды, и могут быть использованы при уточнении шкалы высоких давлений.

**Четвёртая глава** посвящена изучению рамановского рассеяния в изотопически чистых монокристаллах кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  в широком диапазоне температур и давлений. Глава состоит из трёх частей, в которых описывается подготовка и проведение эксперимента, проводится обсуждение и анализ основных результатов и формулируются выводы. **В первой части** главы кратко показана описывается подготовка образцов к низкотемпературным измерениям. Приводится описание подготовки алмазной камеры для исследования монокристаллов кремния под давлением. Измерения под давлением проводились при двух температурах 80 К и 296 К. **Во второй части** главы показаны результаты измерений в широком диапазоне температур. При комнатной температуре и температуре 8 К были измерены рамановские спектры монокристаллов кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ , которые представлены на рис. 4. Рамановские линии, соответствующие  $F_{2g}$  моде колебаний в кремнии, имеют форму кривых Лоренца с полушириной  $3.3 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре, что хорошо согласуется с данными работы [9].

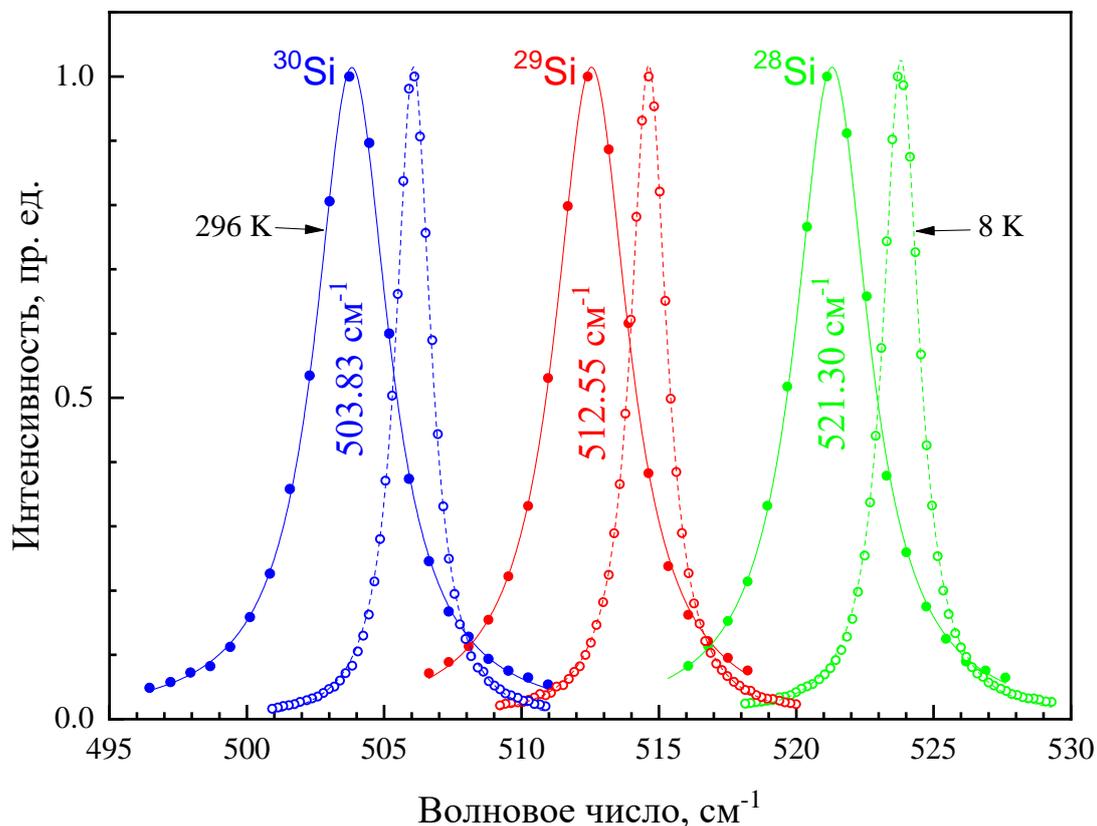


Рис. 4. Спектры монокристаллов кремния различного изотопического состава в области наиболее интенсивной линии рамановского рассеяния, измеренные при комнатной температуре и температуре 8 К.

При построении зависимости экспериментального положения максимума рамановской линии для всех монокристаллов кремния от атомной массы изотопа при комнатной и низкой температурах наблюдалось расхождение между точками, соответствующим нормированным частотам изотопов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в эксперименте, и гармоническим приближением. При этом отклонение точек при комнатной температуре было невелико и лишь незначительно превышало точность измерений, вместе с тем при температуре  $T = 80 \text{ K}$  точки, соответствующие рамановским частотам изотопов кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , уже существенно отклонялись от гармонического приближения.

Построены температурные зависимости для всех трех изотопически чистых монокристаллов кремния, которые были аппроксимированы выражениями, соответствующими ангармоническому распаду оптических фононов для нормальных кристаллов без фазовых переходов (модель Клеменса) [24]. Для оценки вкладов эффектов нулевой энергии температурные зависимости частот для монокристаллов кремния были нормированы на квадратный корень из обратного отношения масс (см. рис. 5).

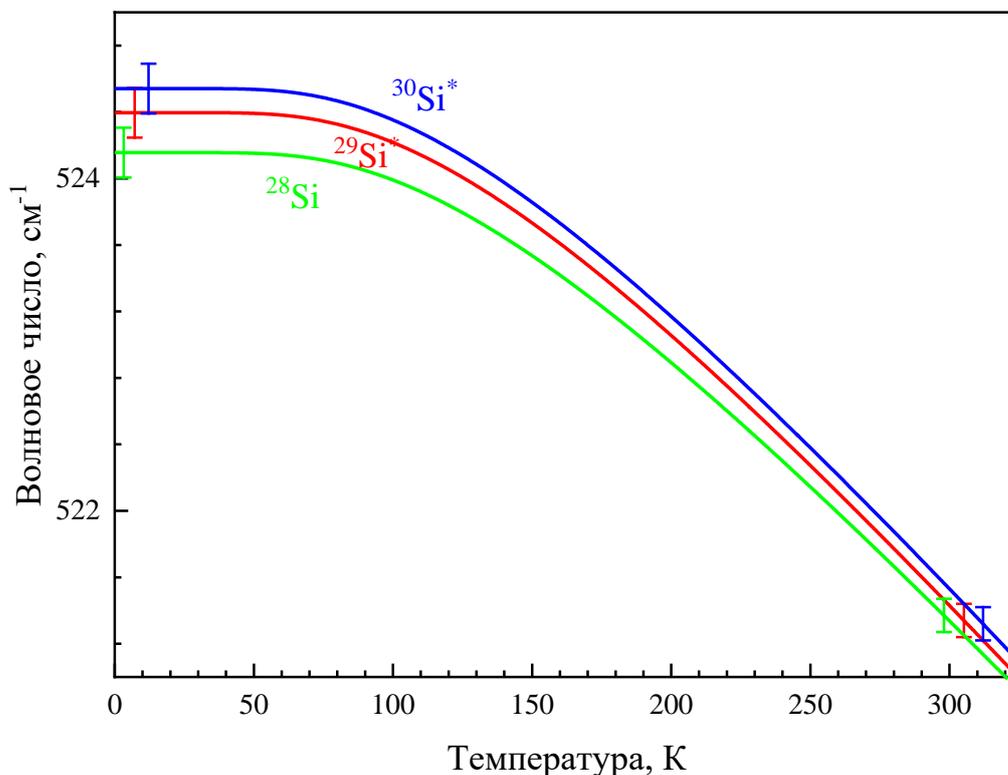


Рис. 5. Температурная зависимость рамановских частот изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , представленная нормированными на корень из отношения масс кривыми аппроксимации по модели Клеменса (характерная величина ошибки указана как при низких, так и при комнатной температурах).

Из полученных данных видно, что расхождение кривых, которое как раз соответствует квантовому вкладу, увеличивается по мере понижения температуры. При комнатной температуре отличие нормированных частот ( $\approx 0.15 \text{ см}^{-1}$ ) близко к точности измерений ( $\approx 0.1 \text{ см}^{-1}$ ), тогда как при низких температурах квантовый вклад в частоты колебаний фиксируется вполне надежно: разница частоты изотопа  $^{28}\text{Si}$  и нормированной частоты изотопа  $^{30}\text{Si}$  составляет  $0.4 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$  при точности измерений с учетом статистики  $0.1\text{--}0.15 \text{ см}^{-1}$ . Причём понижение температуры ниже  $80\text{--}100 \text{ К}$ , слабо влияет на масштаб квантовых эффектов в кремнии. Это же ранее наблюдалось и для квантового вклада в разницу удельных объемов изотопов кремния [7].

Было выполнено несколько серий исследований спектров рамановского рассеяния изотопов кремния при высоких гидростатических давлениях до  $12 \text{ ГПа}$ . Построены барические зависимости отношения рамановских частот изотопов кремния при температуре  $80 \text{ К}$  и комнатной температуре. По отличию величины отношения частот в эксперименте от «классического» значения при двух температурах можно сделать вывод, что при комнатной температуре квантовые эффекты почти незаметны, в отличие от более низких температур. Вместе с тем, даже при низких температурах отличие отношения частот

различных изотопов от «классического» значения на порядок меньше, чем для изотопов углерода (см. [14, 15]). В пределах экспериментальной погрешности измерения было обнаружено, что величина отношения частот практически не меняется при сжатии (рис. 6). Для обнаружения возможного влияния давления на величину квантового вклада в изотопах кремния необходимо измерять рамановскую частоту с точностью не хуже, чем  $0.01 \text{ см}^{-1}$ , что в настоящее время не представляется возможным.

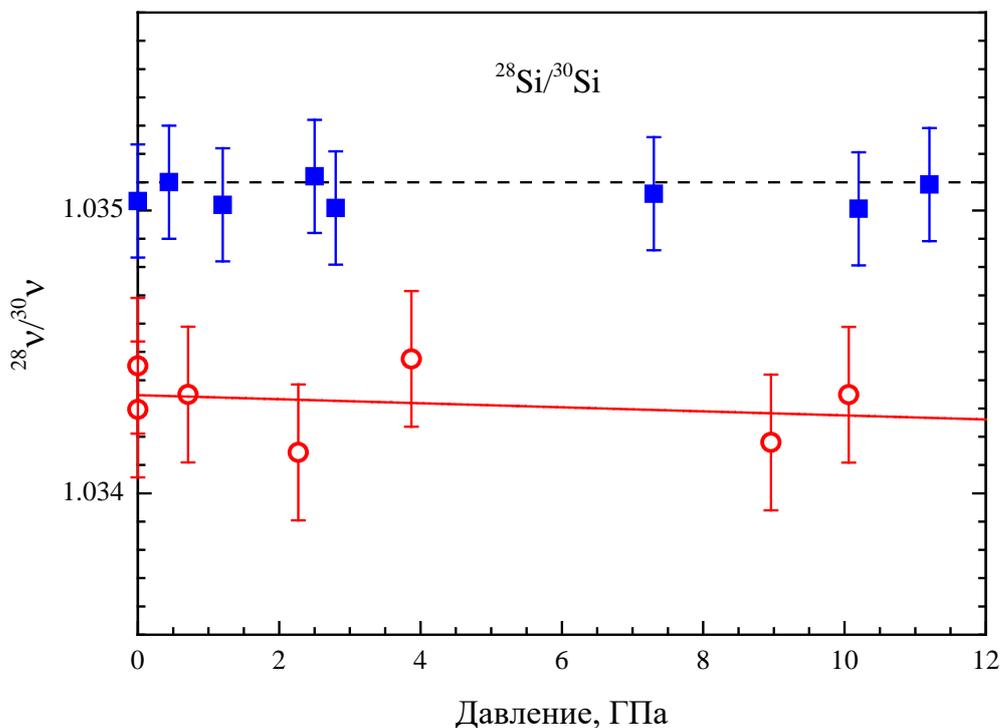


Рис. 6. Зависимость отношения рамановских частот для изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  от давления при температурах 80 К и 296 К. Сплошной красной линией показана линейная аппроксимация экспериментальных данных. Пунктирной линией показано «классическое» значение для величины отношения частот  $\sqrt{30/28} = 1.03509$ .

**В третьей части** главы формулируются выводы:

1. Прецизионные измерения рамановских спектров в изотопах кремния показали, что при температурах 80 К и ниже квантовые изотопические эффекты (различие между нормированными частотами изотопов кремния от соответствующих значений в рамках гармонического приближения) в 3-4 раза превышают погрешность измерений.
2. Проявление квантовых эффектов в кремнии заметно меньше чем в алмазе (почти на порядок). Квантовые эффекты в кремнии становятся хорошо заметными для наблюдения лишь при низких температурах (80 К и ниже).
3. При существующей точности измерений рамановских частот нельзя сделать окончательных выводов о влиянии высокого давления на квантовые

изотопические эффекты в кремнии.

**Пятая глава** посвящена изучению рамановского рассеяния в изотопически чистых монокристаллах германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$  при низких температурах. Глава состоит из трёх частей, в которых: описывается подготовка и проведение эксперимента, проводится обсуждение и анализ основных результатов и формулируются выводы. **В первой части** главы кратко показана организация эксперимента, связанная с подготовкой образцов для низкотемпературных измерений. **Во второй части** главы приводятся результаты измерений. При комнатной температуре и температуре 80 К были измерены рамановские спектры монокристаллов германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ , которые представлены на рис. 7. Рамановские линии для изотопов германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ , соответствующие  $F_{2g}$  моде колебаний, принимают значения  $305.2\text{ см}^{-1}$  и  $297.1\text{ см}^{-1}$ , а при температуре 80 К -  $308.3\text{ см}^{-1}$  и  $300.2\text{ см}^{-1}$  соответственно. Линии имеют форму кривых Лоренца с полушириной  $2.7\text{-}2.8\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре и  $1.8\text{-}1.9\text{ см}^{-1}$  при «азотной» температуре.

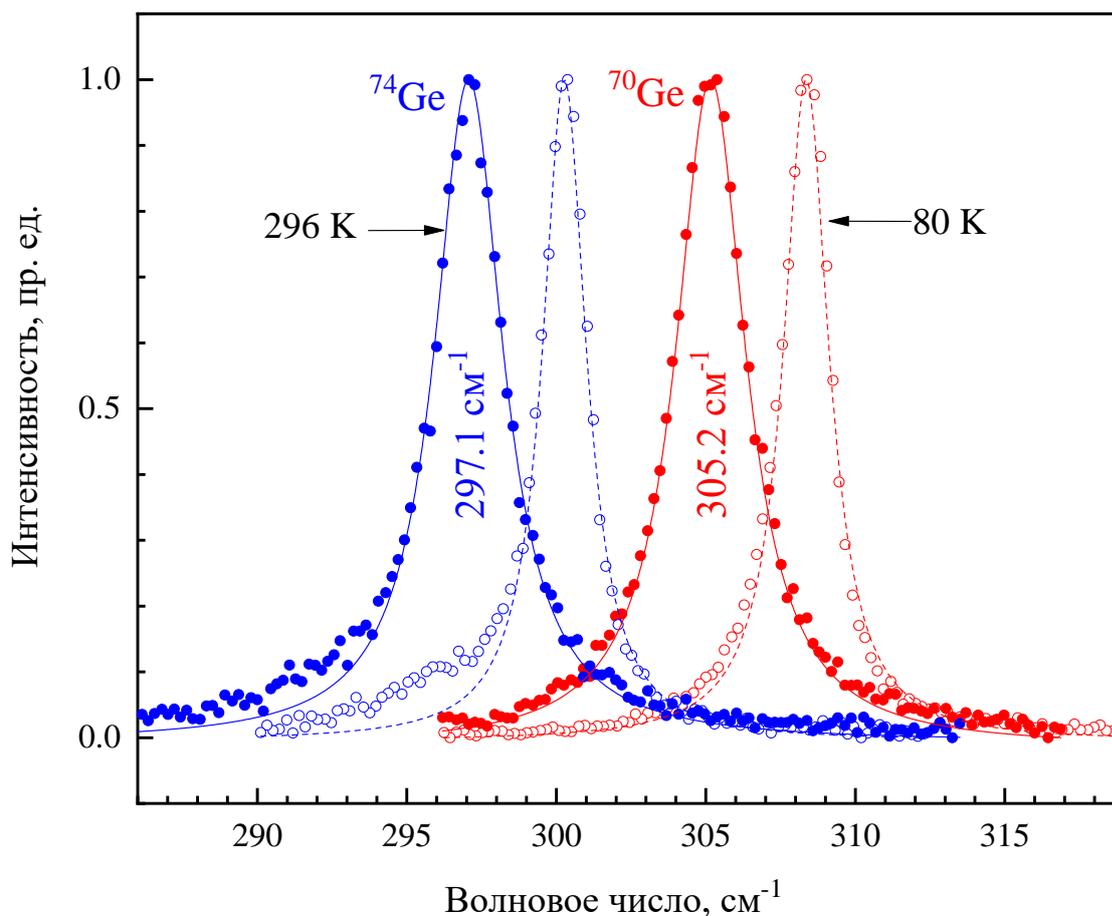


Рис. 7. Спектры германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$  в области наиболее интенсивной линии рамановского рассеяния, измеренные при температурах 296 К и 80 К.

В диссертации также приводятся зависимости положения рамановской

линии для изотопически чистых монокристаллов германия от атомной массы (экспериментальные данные и гармоническое приближение) при комнатной и «азотной» температурах. Наблюдалось отклонение экспериментальных значений частоты изотопически чистого монокристалла германия  $^{74}\text{Ge}$  от частоты, полученной в рамках гармонического приближения (с нормированием на частоту изотопа германия  $^{70}\text{Ge}$ ) при низкой температуре. При температуре  $T = 80 \text{ K}$  точка, соответствующая частоте изотопа  $^{74}\text{Ge}$  была слегка смещена от линии, соответствующей «классическому» приближению. Это ожидаемо, поскольку квантовые эффекты должны проявляться в низкотемпературной области.

Для изотопически чистых монокристаллов германия были построены температурные зависимости положения рамановских линий. Всего было выполнено 3 серии низкотемпературных измерений. За счёт статистики точность измерений была улучшена до  $0.05 \text{ см}^{-1}$ . Полученные данные были аппроксимированы выражениями, соответствующими ангармоническому распаду оптических фононов для нормальных кристаллов без фазовых переходов (модель Клеменса) [24].

На рис. 8 приведены нормированные температурные зависимости для рамановских частот изотопов германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ , представленные кривыми аппроксимации по модели Клеменса (частота изотопа германия  $^{74}\text{Ge}$  нормирована на квадратный корень из отношения масс  $\sqrt{M/70.1}$ ).

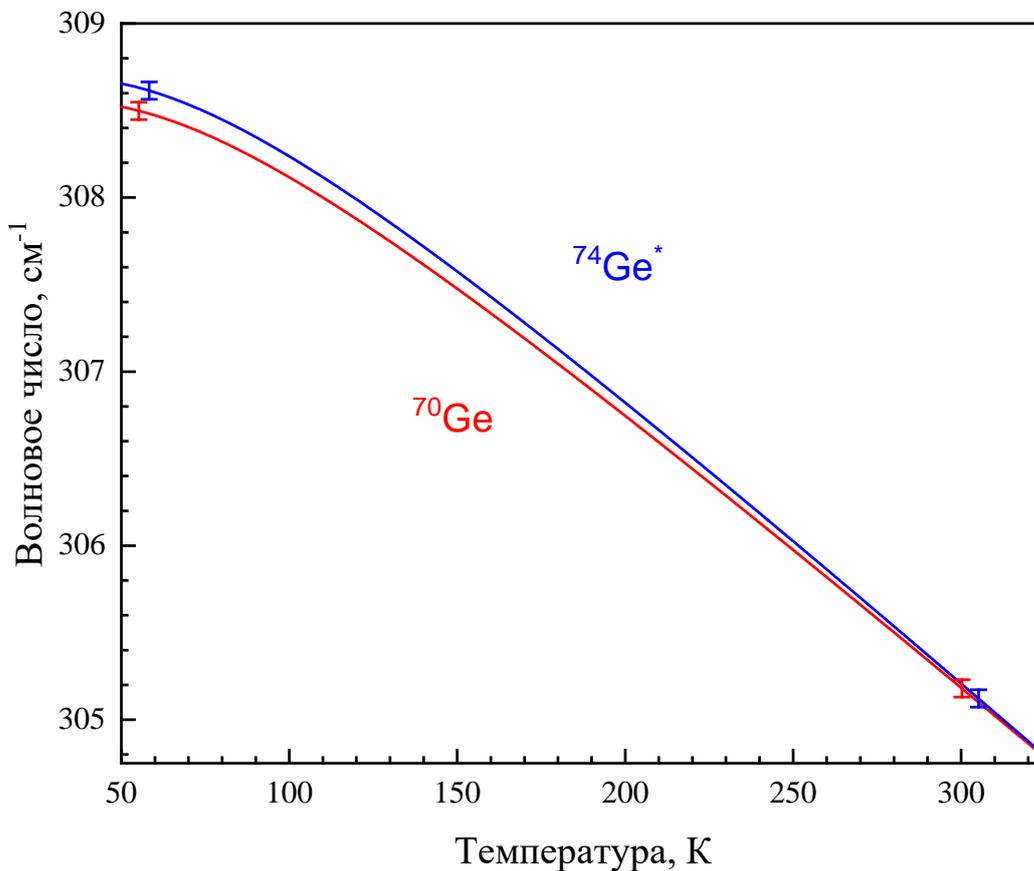


Рис. 8. Температурная зависимость рамановских частот изотопов германия  $^{70}\text{Ge}$  и  $^{74}\text{Ge}$ , представленная приведенными и нормированными кривыми аппроксимации по модели Клеменса.

Из полученных данных видно, что расхождение кривых, которое соответствует квантовому вкладу, увеличивается по мере понижения температуры. При комнатной температуре отличие нормированных частот равно  $\approx 0.02 \text{ см}^{-1}$ , что не превышает ошибку измерения  $\pm 0.05 \text{ см}^{-1}$ , тогда как при низких температурах квантовый вклад в частоты колебаний фиксируется достаточно надежно: разница частоты изотопа  $^{70}\text{Ge}$  и нормированной частоты изотопа  $^{74}\text{Ge}$  превышает ошибку измерения и составляет  $0.12 \text{ см}^{-1}$ . Квантовые эффекты в германии, полученные из экспериментальных данных, удовлетворительно соотносятся с эффектами, предсказанными из теоретических расчётов.

**В третьей части** главы формулируются выводы:

1. Измерения рамановских спектров в изотопах германия показали, что квантовые изотопические эффекты (различие между нормированными частотами изотопов германия от соответствующих значений в «классическом» пределе) надёжно фиксируются при низких температурах и количественно согласуются с теоретическими оценками.

2. Было обнаружено, что роль квантовых изотопических эффектов в германии существенно уменьшается при повышении температуры от «азотной» до комнатной.

**В заключении** подведены итоги выполненных исследований.

Прецизионные измерения рамановских спектров в кристаллах алмаза различного изотопического состава в гидростатических условиях в широком диапазоне давлений выявили инверсию барической зависимости квантовых изотопических эффектов при сжатии. Как обсуждалось в обзоре [6], в зависимости от типа межчастичного взаимодействия квантовые эффекты (вклад нулевой энергии) могут либо уменьшаться (для веществ с потенциалом межчастичного взаимодействия типа Леннарда-Джонса) или увеличиваться (для «кулоновских» систем). Алмаз ведет себя как условно «кулоновская» система на начальном этапе сжатия, как это было предположено в работе [6], однако при более высоких давлениях демонстрирует иное поведение, которое может быть связано с усилением влияния отталкивательной части межчастичного потенциала. Полученные экспериментальные результаты являются хорошим тестом для первопринципных расчетов относительного вклада нулевой энергии в алмазе в полную энергию при сжатии. Экспериментально обнаруженное достаточно большое изменение эффективной массы под давлением для алмазов с изотопическим беспорядком также требует своего теоретического объяснения.

Заметим, что при мегабарных давлениях одним из наиболее надежных датчиков давления является рамановская частота алмаза [17, 18, 25-29]. В частности, в работе [16] алмазы  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  используются в качестве датчиков давления. Данные настоящего исследования были получены в расширенном диапазоне давлений с использованием гидростатической среды и могут также быть использованы для уточнения шкалы высоких давлений (смотри также данные статьи [17], полученные для природного алмаза).

Нами были проведены прецизионные измерения рамановских спектров в изотопически чистых монокристаллах кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  в диапазоне температур от 8 К до 300 К и изотопически чистых монокристаллах германия  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  в диапазоне температур от 80 К до 296 К. Впервые, при помощи рамановской спектроскопии обнаружены квантовые изотопические эффекты в кремнии и германии, которые проявляются при низких температурах ( $T \leq 100\text{K}$ ). Нами было установлено что, при этих температурах квантовые эффекты в изотопах кремния и германия становятся хорошо заметными для исследования и

существенно превосходят ошибку измерения.

Впервые, при низких температурах (80 К) нами были проведены исследования рамановского рассеяния в изотопах кремния под давлением до 12 ГПа. При существующей точности измерений нельзя сделать выводы о влиянии высокого давления на квантовые эффекты в кремнии.

### Список литературы:

1. Ramdas A.K., Rodriguez S., Grimsditch M., Anthony T.R., Banholzer W.F. Effect of isotopic constitution of diamond on its elastic constants:  $^{13}\text{C}$  diamond, the hardest known material // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 71, № 1. – P. 189-192.
2. Hurley D.C., Gilmore R.S., Banholzer W.F. Ultrasonic phase velocity and elastic modulus in isotopically enhanced manufactured diamonds // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76, № 12. – P. 7726-7730.
3. Muinov M., Kanda H., Stishov S.M. Raman scattering in diamond at high pressure: Isotopic effects // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol. 50, № 18. – P. 13860-13862.
4. Vogelgesang R., Ramdas A.K., Rodriguez S., Grimsditch M., Anthony T.R. Brillouin and Raman scattering in natural and isotopically controlled diamond // *Phys. Rev. B* – 1996. – Vol. 54, № 6. – P. 3989-3999.
5. Gillet P., Fiquet G., Daniel I., Reynard B., Hanfland M. Equations of state of  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  diamond // *Phys. Rev. B* – 1999. – Vol. 60, № 21. – P. 14660-14664.
6. Стишов С.М. Квантовые эффекты в конденсированных телах при высоких давлениях // *УФН* – 2001. – Т. 171, № 3. – С. 299–305.
7. Sozontov E., Cao L.X., Kazimirov A., Kohn V., Konuma M., Cardona M., Zegenhagen J. X-ray standing wave analysis of the effect of isotopic composition on the lattice constants of Si and Ge // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86, № 23. – P. 5329-5332.
8. Wille H.C., Shvyd'ko Y.V., Gerdau E., Lerche M., Lucht M., Ruter H.D., Zegenhagen J. Anomalous isotopic effect on the lattice parameter of silicon // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89, № 28. – P. 285901.
9. Plotnichenko V.G., Nazaryants V.O., Kryukova E.B., Koltashev V.V., Sokolov V.O., Gusev A.V., Gavva V.A., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Dianov E.M. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ , and  $^{\text{nat}}\text{Si}$  single crystals // *Appl. Opt.* – 2011. – Vol. 50, № 23. – P. 4633-4641.
10. Widulle F., Ruf T., Göbel A., Silier I., Schonherr E., Cardona M., Camacho J., Cantarero A., Kriegseis W., Ozhogin V.I. Raman studies of isotope effects in Si and GaAs // *Physica B* – 1999. – Vol. 263. – P. 381-383.

11. Widulle F., Ruf T., Konuma M., Silier I., Cardona M., Kriegseis W., Ozhogin V.I. Isotope effects in elemental semiconductors: a Raman study of silicon // *Solid State Commun.* – 2001. – Vol. 118, № 1. – P. 1-22.
12. Hart T.R., Aggarwal R.L., Lax B. Temperature dependence of Raman scattering in silicon // *Phys. Rev. B* – 1970. – Vol. 1, № 2. – P. 638-642.
13. Tsu R., Hernandez J.G. Temperature dependence of silicon Raman lines // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – Vol. 41, № 11. – P. 1016-1018.
14. Enkovich P.V., Brazhkin V.V., Lyapin S.G., Kanda H., Novikov A.P., Stishov S.M. Quantum effects in diamond isotopes at high pressures // *Phys. Rev. B* – 2016. – Vol. 93, № 1. – P. 014308.
15. Enkovich P.V., Brazhkin V.V., Lyapin S.G., Novikov A.P., Kanda H., Stishov S.M. Raman spectroscopy of isotopically pure ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) and isotopically mixed ( $^{12.5}\text{C}$ ) diamond single crystals at ultrahigh pressures // *JETP* – 2016. – Vol. 123, № 3. – P. 443-451.
16. Schiferl D., Nicol M., Zaug J.M., Sharma S.K., Cooney T.F., Wang S.Y., Anthony T.R., Fleischer J.F. The diamond  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope Raman pressure sensor system for high-temperature/pressure diamond-anvil cells with reactive samples // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 82, № 7. – P. 3256-3265.
17. Occelli F., Loubeyre P., Letoullec R. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa // *Nat. Mater.* – 2003. – Vol. 2, № 3. – P. 151-154.
18. Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М. Алмаз при высоких давлениях // *ЖЭТФ* – 1987. – Т. 93, № 2. – С. 680-691.
19. Тимофеев Ю.А., Виноградов Б.В., Стишов С.М. Рамановское рассеяние света в германии при высоком давлении: изотопические эффекты // *Письма в ЖЭТФ* – 1999. – Т. 69, № 3. – С. 211-214.
20. Holloway H., Hass K.C., Tamor M.A., Anthony T.R., Banholzer W.F. Isotopic dependence of the lattice constant of diamond // *Phys. Rev. B* – 1991. – Vol. 44, № 13. – P. 7123-7126; *Phys. Rev. B* – 1992. – Vol. 45, № 11. – P. 6353-6353.
21. Chrenko R.M.  $^{13}\text{C}$ -doped diamond: Raman spectra // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 63, № 12. – P. 5873-5875.
22. Hass K.C., Tamor M.A., Anthony T.R., Banholzer W.F. Lattice dynamics and Raman spectra of isotopically mixed diamond // *Phys. Rev. B* – 1992. – Vol. 45, № 13. – P. 7171-7182.
23. Widulle F., Serrano J., Cardona M. Disorder-induced phonon self-energy of semiconductors with binary isotopic composition // *Phys. Rev. B* – 2002. – Vol. 65, № 7. – P. 075206.
24. Liu M.S., Bursill L.A., Praver S., Beserman R. Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond // *Phys. Rev. B* – 2000. – Vol. 61, № 5. – P. 3391-3395.

25. Goncharov A.F., Makarenko I.N., Stishov S.M. Raman scattering from a diamond at pressures up to 72 GPa // JETP Lett. – 1985. – Vol. 41, № 4. – P. 184-187.
26. Hanfland M., Syassen K., Fahy S., Louie S.G., Cohen M.L. Pressure dependence of the first-order Raman mode in diamond // Phys. Rev. B – 1985. – Vol. 31, № 10. – P. 6896-6899.
27. Kunc K., Loa I., Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // Phys. Rev. B – 2003. – Vol. 68. – P. 094107.
28. Boppart H., Vanstraat J., Silvera I.F. Raman spectra of diamond at high pressures // Phys. Rev. B – 1985. – Vol. 32, № 2. – P. 1423-1425.
29. Eremets M.I. Megabar high-pressure cells for Raman measurements // J. Raman Spectrosc. – 2003. – Vol. 34, № 7-8. – P. 515-518.

#### **Основные публикации автора по теме диссертации**

- A1. Enkovich P.V., Brazhkin V.V., Lyapin S.G., Kanda H., Novikov A.P., Stishov S.M. Quantum effects in diamond isotopes at high pressures // Physical Review B. — 2016. — V. 93. — N. 1. — P. 014308.
- A2. Энкович П.В., Бражкин В.В., Ляпин С.Г., Новиков А.П., Канда Х., Стишов С.М. Рамановская спектроскопия изотопически чистых  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и изотопически смешанных  $^{12,5}\text{C}$  монокристаллов алмаза при сверхвысоких давлениях // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2016. — Т. 150. — N. 3. — С. 516-525.
- A3. Enkovich P.V., Brazhkin V.V., Lyapin S.G., Novikov A.P., Gusev A.V., Gavva V.A., Churbanov M.F., Stishov S.M. Quantum effects in silicon isotopes at low temperatures under normal and high pressures // Journal of Physics Communications. — 2017. — V. 1. — N. 5. — P. 055005.
- A4. Энкович П.В., Бражкин В.В., Ляпин С.Г., Стишов С.М. Квантовый изотопический эффект в кремнии при низких температурах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2019. — Т. 155. — N. 2. — С. 237-241.
- A5. Энкович П.В., Бражкин В.В., Ляпин С.Г. Прямое наблюдение квантовых изотопических эффектов в изотопически чистых кристаллах германия методом рамановской спектроскопии // Письма в ЖЭТФ. — 2019. — Т. 110. — N. 10. — С. 687-691.