

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-АЛМАЗА: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

А. В. Инюшкин^{a,}, А. Н. Талденков^a, В. Г. Ральченко^b,
В. И. Конов^b, А. В. Хомич^c, Р. А. Хмельницкий^d*

*^a Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

*^b Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

*^c Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
141190, Фрязино, Московская обл., Россия*

*^d Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 февраля 2008 г.

Измерены температурные зависимости теплопроводности κ поликристаллического CVD-алмаза в диапазоне температур от 5 до 410 К. Образец алмаза был подвергнут отжигу при последовательно возрастающих температурах от 1550 до 1690 °С для модификации свойств межкристаллитных контактов. В результате отжига теплопроводность сильно уменьшается при температурах ниже 45 К, а ее температурная зависимость меняется от примерно квадратичной до кубической. При $T > 45$ К теплопроводность почти не меняется при отжиге до 1650 °С, но существенно уменьшается при более высоких температурах отжига. Экспериментальные данные проанализированы в рамках теории теплопроводности Каллауэя [9], учитывающей специфическую роль нормальных процессов фонон-фононного рассеяния. В расчетах теплопроводности принимались во внимание трехфононные процессы рассеяния, диффузное рассеяние на границах образца, рассеяние на точечных и протяженных дефектах, зеркальное рассеяние на границах кристаллитов и рассеяние на межкристаллитных контактах. Предложена модель, воспроизводящая основные особенности поведения теплопроводности CVD-алмаза, в которой важную роль играет рассеяние фононов на межкристаллитных контактах.

PACS: 66.70.-f, 63.20.kg, 63.20.kp

1. ВВЕДЕНИЕ

Чрезвычайно жесткая и при этом достаточно простая кристаллическая решетка алмаза, относительно слабый ангармонизм решетки и легкая масса углерода — сочетание свойств, которое определило рекордно высокую теплопроводность монокристаллического алмаза среди всех известных материалов. Теплопроводность алмаза, будучи фононной по своей природе, составляет примерно $23 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при комнатной температуре, более чем в пять раз превышая теплопроводность меди, которая являет-

ся практически чисто электронной. Высокая теплопроводность делает алмаз очень привлекательным материалом для применения в разнообразных устройствах, таких как теплоотводы в микро- и оптоэлектронике, оптические элементы в лазерах и СВЧ-приборах больших мощностей.

В последние годы активно развивается CVD-метод (chemical vapor deposition method) синтеза алмазов в виде пленок и пластин, основанный на химическом осаждении углерода. Кристаллиты в поликристаллическом CVD-алмазе имеют колончатую форму с длинными осями, направленными вдоль направления роста, причем эти оси ориентированы

*E-mail: inyushkin@imp.kiae.ru

преимущественно вдоль кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$, а в плоскости пластины кристаллиты имеют случайную ориентацию. Средние поперечные размеры кристаллитов составляют десятки микрометров для алмазных пластин толщиной 0.5–1 мм.

В силу колончатой структуры теплопроводность поликристаллических CVD-алмазов оказывается анизотропной. При комнатной температуре теплопроводность κ_{\parallel} лучших CVD-алмазов в направлении плоскости пластины немного (до 10%) ниже теплопроводности κ_{\perp} в перпендикулярном направлении. При этом $\kappa_{\perp} \approx 22 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, т. е. близка к теплопроводности самых высококачественных природных и синтетических монокристаллов [1–4]. Очевидно, что рассеяние фононов на границах кристаллитов и межкристаллитных контактах играет заметную роль в определении величины κ_{\parallel} [5].

Исследования зависимости $\kappa_{\parallel}(T)$ (далее мы для простоты опускаем индекс « \parallel ») выявили наличие особенности в виде «прогиба» на кривой $\kappa(T)$ в области температур от 15 до 50 К [6, 7]. При температурах ниже этой особенности величина $\kappa(T)$ изменяется примерно как T^2 , при этом длина пробега фононов оказывается в несколько раз больше, чем поперечный размер кристаллитов [2, 8]. При температурах ниже гелиевых зависимость $\kappa(T)$ приближается к кубической, а длина пробега — к толщине образца [8]. Такое поведение теплопроводности однозначно свидетельствует о том, что низкочастотные фононы могут проходить через межкристаллитные границы с большой вероятностью без рассеяния.

В большинстве работ, в которых проводился теоретический анализ теплопроводности CVD-алмазов, использовалась феноменологическая теория Каллавэя [9], основанная на уравнении Больцмана и приближении времени релаксации. Эта теория дает достаточно простой способ вычисления фононной теплопроводности, позволяя успешно учесть как резистивные процессы рассеяния, так и специфические нормальные (N) процессы фонон-фононного рассеяния, сохраняющие суммарный квазиимпульс взаимодействующих фононов. В случае монокристаллов алмаза большой изотопический эффект в теплопроводности [10, 11] мог быть объяснен как раз только при учете специфической роли N -процессов [12–14]. Таким образом, при анализе данных для высококачественных CVD-алмазов необходимо использовать полную версию теории Каллавэя, а не упрощенный ее вариант, который игнорирует специфику N -процессов и совпадает с классической теорией теплопроводности Дебая.

Трехфононные N - и U -процессы (процессы с перебросом квазиимпульса) определяют в значительной мере величину теплопроводности алмаза при температурах вблизи и выше комнатной. Рассеяние на примесях и структурных дефектах кристаллической решетки играет важную роль при комнатной и более низких температурах.

Для объяснения прогиба на зависимости $\kappa(T)$ в области низких температур были предложены три модели. В первой, и наиболее популярной, эта особенность связана с рассеянием фононов на протяженных дефектах кристаллической решетки [2, 7, 15–18]. Исходя из анизотропии теплопроводности авторы работ [1–3, 19] заключили, что почти все протяженные и точечные дефекты сконцентрированы непосредственно близки границ кристаллитов. Во второй модели особенность теплопроводности обусловлена зеркальным рассеянием фононов на границах зерен [15, 16], причем также допускается, что протяженные дефекты могут быть сосредоточены на границах зерен. В третьей модели низкотемпературная особенность теплопроводности связана с рассеянием фононов на межзеренных контактах (границах) [20]. Эта модель практически не использовалась для систематического анализа экспериментальных данных.

Очевидно, влияние границ зерен на теплопроводность должно сильно зависеть от свойств межзеренного контакта (от характера стыковки разориентированных кристаллитов, материала контакта и его толщины). Толщина регулярной границы, по-видимому, составляет величину порядка межплоскостного расстояния (0.2 нм) и содержит разупорядоченный слой с гибридованными sp^3 - и sp^2 -связями. При нагревании поликристаллического алмаза в вакууме до температур 1300 °С и выше происходит переход алмаза на границах зерен в аморфный углерод, а затем в графитоподобную фазу, причем эффективная толщина модифицированного слоя растет с температурой отжига [21–23]. При этом в объеме зерна сохраняется (за исключением дефектных наноразмерных областей) алмазная структура. Измерения теплопроводности κ_{\perp} при комнатной температуре выявили лишь небольшое ее снижение после отжига даже при значительной степени графитизации границ [21]. Эти результаты указывают на то, что отжиг слабо влияет на концентрацию структурных дефектов и на содержание примесей внутри кристаллитов. Такие же выводы были получены в работах, в которых исследовалось влияние отжига на спектры ЭПР [24], оптические спектры поглощения и фотолюминесценции [21].

Целью настоящей работы является выявление доминирующего процесса рассеяния тепловых фононов при низких температурах в поликристаллическом CVD-алмазе и построение простой модели теплопроводности, которая адекватно описывает зависимость $\kappa(T)$ в широком интервале температур и ее вариацию при изменении свойств контактов. Высокотемпературный отжиг CVD-алмаза был выбран как метод модификации свойств межзеренных контактов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пластина поликристаллического CVD-алмаза была выращена осаждением в СВЧ-разряде в водород-метановой газовой смеси. Содержание CH_4 в смеси было 0.9%. Алмаз осаждали на кремниевую подложку диаметром 57 мм, температуру которой поддерживали постоянной около 800°C . Скорость осаждения алмаза составляла около 1.5 мкм/ч.

Анализ фазовой чистоты алмаза с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света не обнаружил примесей иных углеродных фаз, таких как аморфный углерод и графит. Основной примесью в CVD-алмазах является водород. Концентрация связанного (C-H) водорода составляла около 100 ppm и была определена из интенсивности полос поглощения колебаний групп CH_x в диапазоне $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ в спектрах ИК-поглощения [25]. Методом спектроскопии оптического поглощения в УФ-области определена концентрация c_N примесного азота в состоянии замещения, равная примерно 0.4 ppm. Столь низкие значения c_N характерны для наиболее чистых, так называемых «безазотных», монокристаллов природного алмаза группы IIa.

Образец для измерений теплопроводности представлял собой прямоугольный параллелепипед с сечением $2.00 \times 0.435\text{ мм}^2$ и длиной 14 мм. Образец был вырезан из срединной части пластины CVD-алмаза толщиной 520 мкм с помощью лазерной резки. Широкие его грани были отполированы механически. Полировкой подложечной стороны (прилегавшей изначально к подложке) был удален мелкозернистый сильнодефектный слой алмаза толщиной 50 мкм, имеющий значительно более низкую теплопроводность, чем вышележащий слой. С ростовой стороны пластины было удалено около 40 мкм материала.

Теплопроводность в плоскости пластины измерялась методом стационарного теплового потока. Тепловой поток в образце направлялся вдоль его длинной грани. В качестве источника тепла использо-

вался малогабаритный резистор для поверхностного монтажа, который приклеивался к свободному торцу образца. Разность температур вдоль образца определяли с помощью пары термометров сопротивления. Термометры закреплялись на образце с помощью миниатюрных зажимов. Контактная поверхность зажимов была покрыта индием для создания хорошего теплового контакта и уменьшения механических напряжений в образце. Ширина контакта составляла 0.5–0.6 мм, расстояние между термометрами было примерно 8.5 мм. Перепад температур во время измерений зависимости $\kappa(T)$ составлял менее 3% процентов от средней температуры. Измерения проводились в вакууме, и для минимизации систематической ошибки из-за тепловых потерь по излучению при высоких температурах образец помещался внутрь многослойного радиационного экрана. Радиационные тепловые потери оказались незначительными при $T < 400\text{ К}$. Согласно оценкам, погрешность в определении абсолютной величины κ не превышает 3% и обусловлена в основном систематической ошибкой в определении расстояния между термометрами.

Образец CVD-алмаза выдерживали в вакууме (давление 10^{-5} Торр) в течение 1 ч при температуре отжига t_{an} . После отжига с поверхности образца удаляли графитизированный слой травлением в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и измеряли его теплопроводность и оптическое пропускание в видимой области. Затем образец снова отжигали при более высокой температуре и повторяли измерения. Всего было проведено шесть термических отжигов при $1550^\circ\text{C} \leq t_{an} \leq 1690^\circ\text{C}$. В результате отжига образец менял свой цвет: из почти прозрачного бесцветного он стал почти черным и непрозрачным. Геометрические размеры образца не изменились в пределах погрешности измерений (менее 1%).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На вставке к рис. 1 представлены спектры оптического пропускания $\psi(\lambda)$ в видимой области для образца поликристаллического CVD-алмаза, подвергнутого отжигу при различных температурах. Для исходной пластины $\psi(500\text{ нм}) = 0.61$, но после прогрева до $t_{an} = 1690^\circ\text{C}$ пропускание падает на три порядка величины в результате появления графитоподобного углерода на границах зерен в объеме материала. Моделирование спектров в предположении образования на межкристаллитных границах включения высокоориентированного графита, для кото-

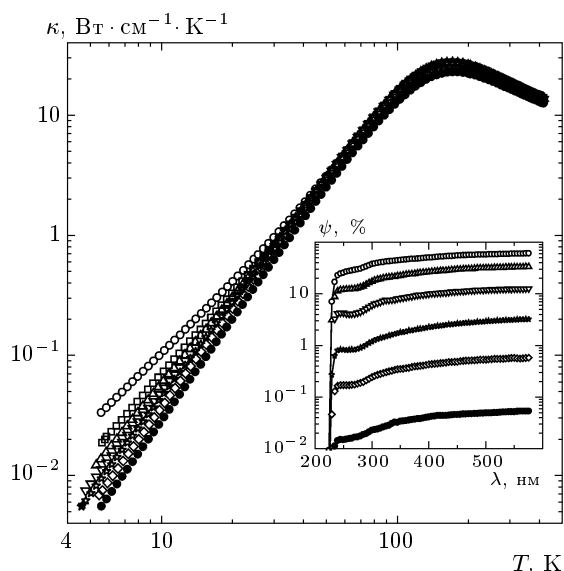


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности образца поликристаллического CVD-алмаза в плоскости пластины без отжига (○) и после последовательных отжигов при $t_{an}[^{\circ}\text{C}] = 1550$ (□), 1600 (△), 1630 (▽), 1650 (☆), 1670 (◇), 1690 (●). На вставке — изменение спектров оптического пропускания образца без отжига (верхняя кривая) и после последовательных отжигов при $t_{an} = 1600 \dots 1690^{\circ}\text{C}$

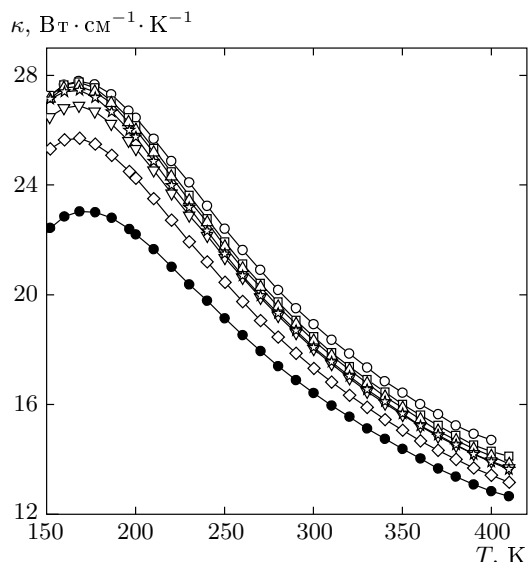


Рис. 2. Высокотемпературная часть зависимости $\kappa(T)$ для образца CVD-алмаза в плоскости пластины (обозначения те же, что на рис. 1)

рого известны оптические константы, показывает, что наблюдаемый эффект потемнения после отжига при температурах 1600, 1650 и 1690 °C эквивалентен формированию графитизированного слоя с эффективной толщиной соответственно 30, 300 и 700 нм. Очевидно, что средняя толщина графитизированной оболочки зерна на самом деле существенно меньше этих величин, так как при измерении спектров свет пересекает множество границ кристаллитов.

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплопроводности образца, полученные после последовательных отжигов, показаны во всем исследованном диапазоне температур в двойном логарифмическом масштабе на рис. 1 и в относительно узком высокотемпературном интервале на рис. 2.

При комнатной температуре теплопроводность исходного неотожженного образца оказалась равной $19.0 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что является достаточно большой величиной для поликристаллических CVD-алмазов. На зависимости $\kappa(T)$ для исходного образца наблюдается характерный для поликристаллических CVD-алмазов прогиб при температурах от 30 до 50 К. Отметим, что во всем интервале температур

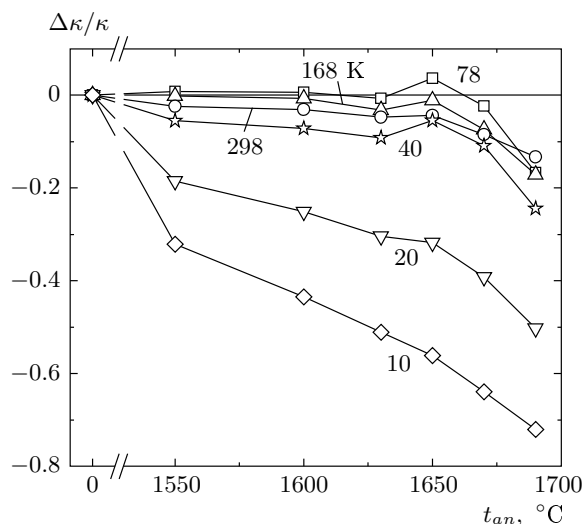


Рис. 3. Изменение теплопроводности CVD-алмаза после отжигов при t_{an} по сравнению с неотожженным образцом при нескольких фиксированных температурах

теплопроводность исходного образца близка к теплопроводности CVD-алмаза (№ RDH54-A2), исследованного в работе [2].

Из рис. 1 видно, что при $T < 45 \text{ К}$ теплопроводность всегда уменьшается в результате отжига. Однако при более высоких температурах от-

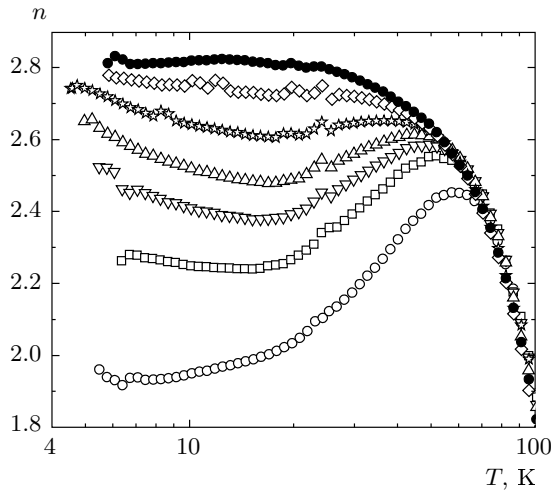


Рис. 4. Зависимость показателя степени n от температуры для образца CVD-алмаза (обозначения те же, что на рис. 1)

жиг практически не изменяет теплопроводности при $t_{an} \lesssim 1650^\circ\text{C}$, а при $t_{an} > 1650^\circ\text{C}$ уменьшает ее (рис. 2). При $T = 6\text{ K}$ теплопроводность уменьшилась в 5.6 раза после отжига при $t_{an} = 1690^\circ\text{C}$. Рисунок 3 наглядно демонстрирует изменение теплопроводности в зависимости от температуры отжига при нескольких фиксированных температурах. Наименьшие изменения наблюдаются при температурах примерно от 60 K до температуры $T_{max} \approx 168\text{ K}$, которая соответствует максимуму кривой $\kappa(T)$. Обратим внимание на то, что после отжигов при $t_{an} > 1650^\circ\text{C}$ теплопроводность при $T \gtrsim 40\text{ K}$ начинает довольно резко уменьшаться. Это, по-видимому, свидетельствует о начале разрушения поликристалла за счет формирования достаточно толстых и рыхлых межзеренных контактов при их графитизации [23].

Для удобства анализа зависимости $\kappa(T)$ при температурах $T < T_{max}$, когда величина теплопроводности изменяется на несколько порядков, на рис. 4 представлены данные для показателя степени $n(T)$, который определяется из соотношения $\kappa(T) \propto T^n$ ($n = d \ln \kappa / d \ln T$). Видно, что при $T < T_{max}$ вплоть до $T = 80\text{ K}$ все зависимости $n(T)$ монотонно растут с понижением температуры и почти совпадают друг с другом. Зависимость $n(T)$ для образца после самого высокотемпературного отжига остается монотонной в исследованном интервале температур и мало изменяется с температурой при $T < 30\text{ K}$, причем $n \approx 2.8$. Эта величина достаточно близка к теоретическому значению $n = 3$, ожидаемому

для низкотемпературной теплопроводности диэлектриков в режиме диффузного граничного рассеяния фононов. Температурное поведение показателя n после максимального отжига выглядит вполне обычным для чистых кристаллических диэлектриков. Из рис. 4 видно, что чем ниже температура отжига, тем меньше значение n , при самых низких температурах функция $n(T)$ растет с уменьшением температуры. Для неотожженного образца зависимость $n(T)$ ведет себя по-другому (см. рис. 4): с понижением температуры величина n вначале следует общей для всех отжигов зависимости, отклоняется от нее при $T < 80\text{ K}$, достигает при $T \approx 60\text{ K}$ максимума, равного 2.45, а затем уменьшается до 1.95 при $T = 6-7\text{ K}$. Такое немонотонное поведение $n(T)$ отражает наличие прогиба на кривой теплопроводности при температурах от 30 до 50 K. Отметим, что, согласно экспериментальным результатам [8], температурная зависимость теплопроводности поликристаллических CVD-алмазов приближается к зависимости $\kappa \propto T^3$ при $T < 2\text{ K}$.

4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ

Для анализа экспериментальных данных мы используем теорию Каллауэя решеточной теплопроводности [9] в полном варианте, который учитывает специфическую роль нормальных процессов фонон-фононного рассеяния в явном виде. В теории пренебрегается различием между фононами разных поляризаций, и фононный спектр рассматривается в дебаевском приближении. Тогда фононную теплопроводность можно представить в виде суммы кинетического (дебаевского) κ_1 и дрейфового (займановского) κ_2 членов:

$$\kappa(T) = \kappa_1 + \kappa_2, \tag{1}$$

где

$$\kappa_1 = GT^3 \langle \tau_C \rangle, \tag{2}$$

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

$$G = \frac{k_B^4}{2\pi^2 \hbar^3 v_m}. \tag{4}$$

Здесь v_m — средняя скорость звука, τ_C^{-1} — комбинированная скорость релаксации, τ_R^{-1} — суммарная скорость всех резистивных процессов рассеяния, τ_N^{-1} — скорость N -процессов, причем

$$\tau_C^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}. \tag{5}$$

Угловые скобки $\langle f \rangle$ обозначают следующее:

$$\langle f \rangle = \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} f(x) dx, \quad (6)$$

где $x = \hbar\omega/k_B T$, ω — частота фонона, T_D — температура Дебая. Дрейфовый член κ_2 учитывает специфический вклад N -процессов в теплопроводность.

Скорости N - и U -процессов определяли по формулам

$$\tau_N^{-1} = \tilde{A}_N \omega T^3 = A_N x T^4, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \tau_U^{-1} &= \tilde{A}_U \omega^2 T \exp\left(-\frac{T_D}{\alpha T}\right) = \\ &= A_U x^2 T^3 \exp\left(-\frac{T_D}{\alpha T}\right), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\alpha = 3.5$. Такие же выражения использовались при анализе теплопроводности поликристаллических [2] и монокристаллических алмазов [11]. Помимо трехфононных процессов учитывались резистивные процессы, обусловленные дефектами кристаллической решетки образцов, их поликристаллической структурой и конечными внешними размерами. Для скорости рассеяния точечными дефектами использовали стандартное выражение рэлеевского типа:

$$\tau_{pd}^{-1} = \tilde{A}_{pd} \omega^4 = A_{pd} x^4 T^4, \quad (9)$$

где параметр A_{pd} определяется концентрацией и (атомными) свойствами примеси. В случае изотопической примеси в длинноволновом приближении [26]

$$\tilde{A}_{pd} = \tilde{A}_{iso} = g_2 \frac{V_0}{4\pi v_m^3}, \quad (10)$$

$$g_2 = \sum_i f_i \left(\frac{\Delta M_i}{M}\right)^2. \quad (11)$$

Здесь f_i — относительная концентрация i -го изотопа, масса M_i которого отличается от средней массы $M = \sum_i f_i M_i$ на $\Delta M_i = M_i - M$. Для алмаза с природной композицией изотопов ^{nat}C (98.93% ^{12}C и 1.03% ^{13}C) $g_2^{nat} = 7.39 \cdot 10^{-5}$, а $A_{iso}^{nat} = 4.045 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$.

Скорость рассеяния фононов на границах образца при диффузном рассеянии на поверхности определяется выражением

$$\tau_b^{-1} = v_m/l_b, \quad (12)$$

где l_b — длина свободного пробега фононов в режиме граничного рассеяния. Если в образце нет внутренних границ, то l_b совпадает с казимировой длиной l_C , определяемой внешними размерами образца. Для образца с прямоугольным сечением $d_1 \times d_2$ длина $l_C = r \cdot 1.115 \sqrt{d_1 d_2}$, где $r \leq 1$ определяется отношением d_1/d_2 [27]. Для исследованного в настоящей работе образца $r = 0.875$ и $l_C = 0.91$ мм. Поскольку алмаз является упругоанизотропным кристаллом, при низких температурах, когда длина свободного пробега фононов сравнима с размерами образца, величина κ зависит от направления теплового потока в кристалле в результате фононной фокусировки [27]. Для алмаза анизотропия теплопроводности не превышает нескольких десятков процентов [28], причем теплопроводность максимальна в направлении $\langle 100 \rangle$ и минимальна вдоль $\langle 111 \rangle$. Поскольку в плоскости алмазной пластины ориентация кристаллитов случайная, мы не учитывали эффекта фононной фокусировки.

Мы проанализировали полученные экспериментальные данные в рамках известных моделей теплопроводности поликристаллических CVD-алмазов с тем, чтобы выявить наиболее адекватную. В каждой из этих моделей наряду с упомянутыми процессами рассеяния фононов есть специфический процесс, который определяет особенность на зависимости $\kappa(T)$ при низких температурах. В модели рассеяния протяженными дефектами предполагается, что в CVD-алмазах имеются трехмерные дефекты с размерами значительно больше атомных, такие как включения неалмазной фазы и кластеры инородных атомов (например, азота). Скорость рассеяния фононов протяженными дефектами можно представить в упрощенном виде [29]

$$\tau_{ed}^{-1} = A_{ed} \begin{cases} (\omega/\omega_c)^4, & \omega/\omega_c < 1, \\ 1, & \omega/\omega_c \geq 1, \end{cases} \quad (13)$$

где

$$A_{ed} = c_{ed} v_m \pi d_{ed}^2 / 4, \quad (14)$$

$$\omega_c = v_m / d_{ed}, \quad (15)$$

d_{ed} — диаметр протяженных дефектов, а c_{ed} — их концентрация. Особенность на зависимости $\kappa(T)$ имеет место при температурах, при которых длина волны λ тепловых фононов сравнивается с $2\pi d_{ed}$. При таких температурах тепловые фононы оказываются в области кроссовера между рэлеевским ($\tau_{ed}^{-1} \propto \omega^4$) и геометрическим ($\tau_{ed}^{-1} \propto \omega^0$) рассеянием.

В модели зеркального рассеяния предполагается, что рассеяние фононов границами кристаллитов

имеет частично зеркальный характер [15, 16] и скорость рассеяния можно представить в виде [30]

$$\tau_{gb}^{-1} = \frac{v_m}{l_g} \frac{1 - P}{1 + P}. \quad (16)$$

Вероятность P зеркального рассеяния зависит от эффективной (усредненной по углам) шероховатости η_{eff} поверхности и определяется выражением [31, 32]

$$P = \exp[-(2\eta_{eff}\omega/v_m)^2], \quad (17)$$

где $\eta_{eff} = 2\eta/\pi$, η — среднеквадратичная шероховатость. При относительно высоких температурах ($T > 60$ К) рассеяние фононов границами зерен имеет диффузный характер ($P \approx 0$) и длина пробега в этом процессе $l_g \approx 0.53d_g$ [15, 33], где d_g — средний диаметр зерен. При низких температурах, когда длина волны фононов $\lambda \gg \eta$, скорость рассеяния $\tau_{gb}^{-1} \propto \eta^2\omega^2$.

Наконец, третья модель объясняет аномалию теплопроводности рассеянием фононов межзеренными контактами конечной толщины. В работе [20] показано, что рассеяние межзеренными границами, обусловленное разориентацией кристаллитов, дает незначительный вклад в суммарное рассеяние фононов в CVD-алмазах, как и в других поликристаллах. Однако в случае контактов конечной толщины t_{gg} скорость рассеяния может кардинально возрасти. Межзеренные области можно рассматривать как протяженные плоские слои, внутри которых скорость фононов изменяется на Δv , причем можно ожидать, что $\Delta v < 0$, поскольку материал контакта менее плотный по сравнению с кристаллом. Используя результаты работы [20], скорость рассеяния для случайной ориентации границ зерен относительно теплового потока представим в виде

$$\tau_{gg}^{-1} = \frac{v_m}{l_g} \begin{cases} \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\omega}{\omega_c} \right), & \frac{\omega}{\omega_c} < \frac{\pi}{2}, \\ 1, & \frac{\omega}{\omega_c} \geq \frac{\pi}{2}, \end{cases} \quad (18)$$

где

$$l_g = \frac{3}{8}d_g \left(\frac{v_m}{\Delta v} \right)^2, \quad (19)$$

$$\omega_c = v_m/t_{gg}. \quad (20)$$

Для низкочастотных фононов с частотой $\omega \ll \omega_c$, что выполняется для тепловых фононов при достаточно низкой температуре, скорость рассеяния $\tau_{gg}^{-1} \propto t_{gg}^2\omega^2$. Если $\omega \gg \omega_c$, то τ_{gg}^{-1} не зависит от толщины контакта и частоты фонона, т. е. характер

рассеяния подобен граничному диффузному рассеянию. Отметим, что увеличенная до $\pi/2$ частота кроссовера в формуле (18) по сравнению с выбранной в работе [20] дает для высокочастотных фононов скорость рассеяния, которая соответствует рассеянию на контактах с непостоянной толщиной, что является более реалистичной картиной.

Значения параметров моделей были определены подгонкой теоретической зависимости $\kappa(T)$, определяемой формулой (1), к экспериментальным данным. Подгонка выполнена методом нелинейной регрессии в итерационной технике. Поскольку значения подгоночных параметров зависят от интервала температур рассматриваемых экспериментальных данных (причем более сильно от температуры T_{min} нижней границы интервала), для адекватного сравнения параметров температура T_{min} была установлена одинаковой и равной 5.4 К. В численных расчетах теплопроводности использованы следующие значения для физических свойств алмаза при 298.15 К: постоянная решетки $a = 0.35671$ нм [34, 35], атомный объем $V_0 = a^3/8 = 0.0056736$ нм³, средняя по углам скорость звука $v_m = \left[3 / \left(\int \sum_{i=1}^3 v_i^{-3} d\Omega / 4\pi \right) \right]^{1/3} = 13.43 \cdot 10^5$ см·с⁻¹, определенная численным интегрированием с использованием упругих постоянных из работ [36, 37], температура Дебая $T_D = (6\pi^2/V_0)^{1/3}\hbar/k_B v_m = 2243$ К.

Все три модели достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальную зависимость $\kappa(T)$ для неотожженного образца: среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет 3.9% для модели рассеяния протяженными дефектами и 2.2% для двух других моделей. На рис. 5 в качестве примера показана зависимость $\kappa(T)$ (кривая 1), рассчитанная с помощью модели рассеяния протяженными дефектами. Теоретические зависимости, полученные в моделях зеркального рассеяния и рассеяния межзеренными контактами, практически не отличаются от кривой 1 в масштабе рисунка. Кривые 2 и 3 демонстрируют ожидаемое поведение теплопроводности CVD-алмаза без протяженных дефектов ($\tau_{ed}^{-1} = 0$) в случаях, когда длина пробега при рассеянии на границах равна соответственно l_b и l_c . Кривая 3 представляет $\kappa(T)$ для монокристаллического алмаза. Из сравнения теоретических зависимостей 1 и 2 находим, что максимальное подавление теплопроводности протяженными дефектами имеет место при $T \approx 43$ К, когда они уменьшают κ в 5.8 раза. При комнатной температуре эффект составляет примерно 7%. При $T < 4$ К

Таблица 1. Подгоночные параметры моделей, дающие наилучшую подгонку к экспериментальным данным по теплопроводности неотожженного образца

1. Модель рассеяния протяженными дефектами					
d_{ed} , нм	c_{ed} , 10^{16} см^{-3}	l_b , мкм	A_{pd} , $10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$	A_U , $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-3}$	A_N , $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$
1.36(0.03)	5.0(0.3)	93(4)	15.0(1.4)	503(53)	0.60(0.13)
2. Модель зеркального рассеяния					
η , нм	l_g , мкм	l_b , мкм	A_{pd} , $10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$	A_U , $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-3}$	A_N , $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$
1.15(0.02)	11.9(0.4)	147(6)	10.9(0.8)	459(24)	0.92(0.10)
3. Модель рассеяния межзеренными контактами					
t_{gg} , нм	l_g , мкм	l_b , мкм	A_{pd} , $10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$	A_U , $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-3}$	A_N , $\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$
1.08(0.02)	11.9(0.4)	153(6)	10.8(0.7)	458(24)	0.93(0.10)

Примечание. В скобках указана стандартная ошибка, включающая систематическую.

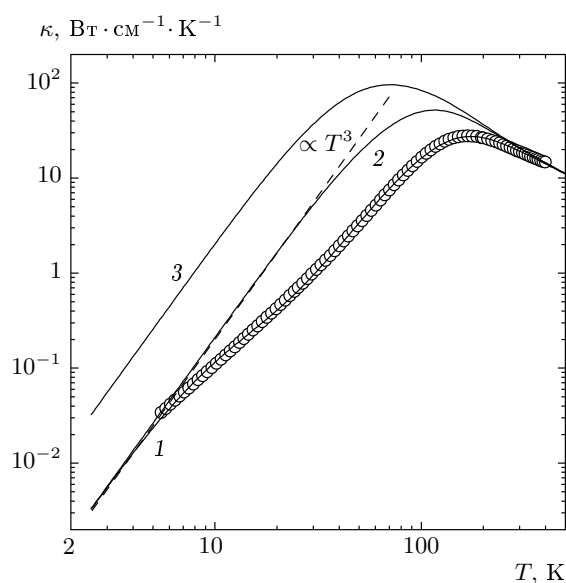


Рис. 5. Теплопроводность неотожженного образца как функция температуры в модели протяженных дефектов. Приведены экспериментальная (кружки) и расчетные зависимости: кривая 1 — наилучшая подгонка модели; 2 и 3 — без учета рассеяния на протяженных дефектах для длин пробега при диффузном граничном рассеянии, равных соответственно l_b и l_c

расчетная зависимость $\kappa(T)$ близко следует зависимости $\kappa \propto T^3$, ожидаемой в режиме диффузного граничного рассеяния.

Подгоночные параметры моделей и их значения приведены в табл. 1. Параметры c_{ed} и d_{ed} рассеяния протяженными дефектами хорошо согласуются с данными, полученными в работе [2] при анализе теплопроводности высококачественных CVD-алмазов в рамках полной теории Каллауэя с разделением вкладов фононных ветвей.

При анализе экспериментальных зависимостей $\kappa(T)$ образца, подвергнутого отжигу, параметры A_U и A_N , определенные подгонкой к данным для исходного образца, не варьировались. Изменения параметров моделей с температурой последовательных отжигов показаны на рис. 6. Отметим существенные результаты, которые практически не зависят от модели. В каждой модели имеются три масштаба длины: 1 нм, 10 мкм и 100 мкм. Самый мелкий масштаб (1 нм) представляет собой диаметр d_{ed} протяженных дефектов в первой модели, размер шероховатостей η на поверхности зерен в модели зеркального рассеяния и толщину t_{gg} межзеренных контактов в модели рассеяния на контактах. Этот масштаб однозначно определяется температурой прогиба на кривой $\kappa(T)$, при которой длина волны тепловых фононов сравнивается с данным масштабом. Мелкий масштаб практически не меняется при отжиге образца.

Средний масштаб (10 мкм) задается частотно-независимой и температурно-независимой длиной свободного пробега фононов. Соответствующее этой длине рассеяние, наряду с рассеянием точечными дефектами и трехфононными процессами,

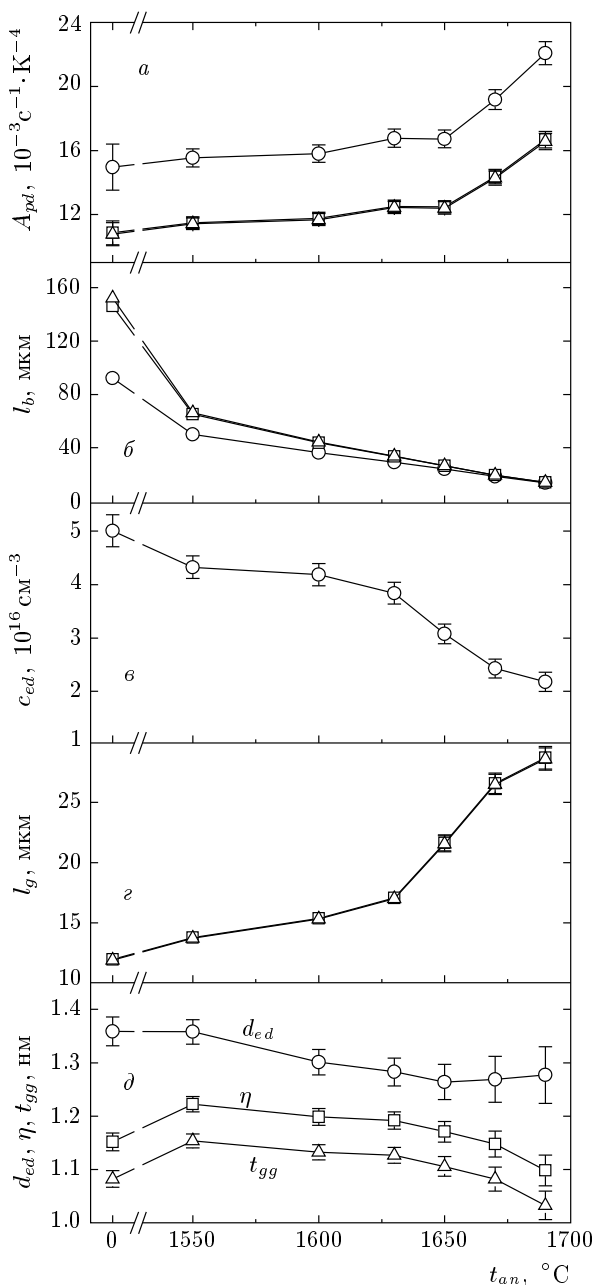


Рис. 6. Зависимость подгоночных параметров моделей от температуры отжига для моделей рассеяния протяженными дефектами (○), зеркального рассеяния (□), рассеяния межзеренными контактами (△). Вертикальные отрезки — стандартные ошибки (показаны ошибки, превышающие размер символов)

участвует в определении величины теплопроводности в окрестности максимума теплопроводности. В первой модели это есть длина пробега при геометрическом рассеянии на протяженных дефектах,

$l_{ed} = (c_{ed} \pi d_{ed}^2 / 4)^{-1}$. В моделях зеркального и контактного рассеяний средний масштаб совпадает с l_g и задается поперечным размером кристаллитов, $l_g \approx 0.5 d_g$.

Наконец, самый крупный масштаб составляет 90–150 мкм для неотожженного образца. Он задается величиной $\kappa(T)$ при низких температурах (ниже 10 К) и соответствует длине пробега фононов при диффузном граничном рассеянии, l_b , причем длина $l_b \ll l_C$, но во много раз больше среднего поперечного размера d_g кристаллитов. Отжиг приводит к уменьшению l_b примерно на порядок величины, что прямо связано с сильным уменьшением низкотемпературной теплопроводности (рис. 6б). Минимальное значение l_b оказывается близким к размеру кристаллитов, $l_b \approx 0.5 d_g$, что свидетельствует о диффузном характере рассеяния фононов на границах кристаллитов.

Из рис. 6а видно, что отжиг приводит к относительно слабому увеличению скорости рассеяния на точечных дефектах при $t_{an} < 1650$ °С. При этом параметры специфических процессов рассеяния изменяются неожиданным образом: концентрация c_{ed} протяженных дефектов уменьшается (рис. 6в), параметр l_g , пропорциональный размеру кристаллитов, значительно увеличивается (рис. 6з), а толщина t_{gg} межзеренных контактов почти не меняется (рис. 6д). Это противоречит наблюдениям роста как размеров дефектных областей в CVD-алмазах, так и t_{gg} при отжиге [22], причем размеры кристаллитов при этом не увеличиваются. В модели протяженных дефектов в предположении, что дефекты сосредоточены преимущественно в окрестности межзеренных границ, из оценки относительной объемной доли дефектов следует, что они плотно заселяют большие области вблизи поверхности зерен особенно в неотожженном образце. В такой картине распределения дефектов для описания рассеяния фононов на них неправомерно использование выражений (13)–(15), полученных для отдельных дефектов.

Отмеченные особенности поведения параметров рассеяния фононов, а также выявленные недостатки известных моделей при описании эффекта отжига позволяют предложить новую модель теплопроводности поликристаллических CVD-алмазов — модифицированную модель рассеяния межзеренными контактами. Предполагается, что алмаз состоит из колончатых кристаллитов, большинство контактов между ними достаточно плотные и тонкие, а $t_{gg} \approx 1$ нм. Такие «нормальные» контакты, согласно теории Клеменса [20], диффузно рассеивают высокочастотные фононы, но оказываются «прозрачны-

ми» для низкочастотных фононов с длиной волны $\lambda \gg t_{gg}$. Но есть в поликристалле и относительно небольшое количество сильнодефектных контактов, например, достаточно толстых ($t_{gg} \gtrsim 10$ нм) или контактов, вблизи которых в алмазных зернах имеется высокая концентрация дефектов кристаллической решетки (дислокации, протяженные дефекты и др.). Эти контакты рассеивают диффузно фононы из широкого диапазона частот и, соответственно, в широком интервале температур, начиная от гелиевых и более низких. В неотожженных алмазах доля f таких «дефектных» контактов мала, менее 0.1. При высокотемпературном отжиге часть нормальных контактов (в первую очередь, видимо, относительно толстые) графитизируется, утолщается и переходит в разряд дефектных, а свойства оставшихся нормальных контактов практически не изменяются.

Скорость рассеяния фононов на межзеренных контактах в предложенной модели представим в виде

$$\tau_{gg}^{-1} = \frac{v_m}{l_g} \times \begin{cases} f + \frac{1}{2}(1-f) \left(1 - \cos \frac{2\omega}{\omega_c}\right), & \frac{\omega}{\omega_c} < \frac{\pi}{2}, \\ 1, & \frac{\omega}{\omega_c} \geq \frac{\pi}{2}. \end{cases} \quad (21)$$

Учитывая помимо этого рассеяния рассеяние фононов на внешних границах ($\tau_b^{-1} = v_m/l_C$), точечными дефектами и в трехфононных процессах, мы подогнали модель под экспериментальные данные. Значения свободных параметров наилучшей подгонки представлены в табл. 2.

Как видно из рис. 7, модифицированная модель хорошо аппроксимирует экспериментальные данные для неотожженного образца (среднеквадратичное отклонение около 2.2%). Кривая 2 показывает поведение $\kappa(T)$ в случае, когда все межзеренные контакты являются дефектными и рассеивают диффузно, а кривая 3 — когда все контакты нормальные и на них происходит рассеяние клемансовского типа (18)–(20). Кривая 4 демонстрирует поведение монокристаллического алмаза в рамках этой модели.

При подгонке модели к данным для отожженного образца варьировались параметры t_{gg} , f , l_g и A_{pd} . Полученные результаты показаны на рис. 8. Наблюдается сильное увеличение доли дефектных контактов в соответствии с изложенным выше сценарием поведения CVD-алмаза при отжиге. В этом заключается основное воздействие отжига, определяющее поведение низкотемпературной теплопроводности. Другой ожидаемой особенностью является почти по-

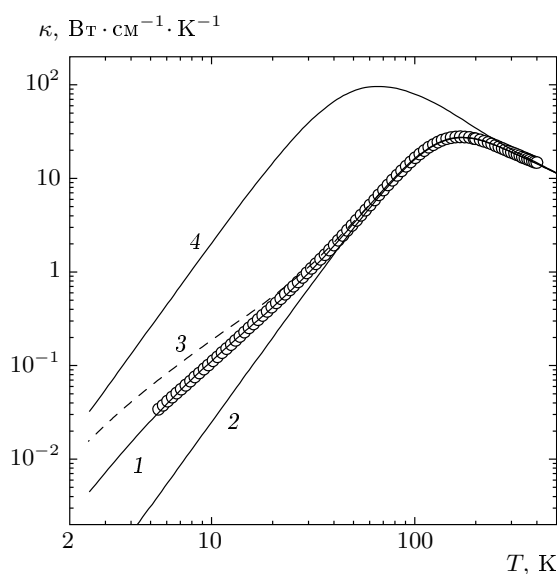


Рис. 7. Теплопроводность неотожженного образца как функция температуры в модифицированной модели рассеяния межзеренными контактами. Приведены экспериментальная (кружки) и расчетные зависимости: кривые 1 — наилучшая подгонка модели; 2 — при диффузном рассеянии на контактах ($f = 1$); 3 — при клемансовском рассеянии на контактах ($f = 0$); 4 — без рассеяния на контактах при $l_b = l_C = 0.91$ мм

стоянство величины t_{gg} и длины пробега l_g , прямо связанной с размером зерен, при $t_{an} \leq 1650^\circ\text{C}$. При более высоких температурах отжига эти параметры немного, на 10–20%, уменьшаются, что, видимо, свидетельствует о начале значительных структурных изменений контактов. Рассеяние точечными дефектами увеличивается немного, в пределах 10%, при умеренных температурах отжига, но резко возрастает при $t_{an} > 1650^\circ\text{C}$. Последнее указывает на возникновение дефектов атомных масштабов внутри кристаллитов при таких температурах. Небольшие изменения параметров t_{gg} , l_g и A_{pd} при $t_{an} < 1650^\circ\text{C}$ означают, что для описания влияния отжига на теплопроводность достаточно в первом приближении одного подгоночного параметра, а именно доли f диффузно рассеивающих фононы межзеренных контактов.

В предложенной модели многообразие межзеренных контактов разделено на два типа — нормальные и дефектные, что очевидно является весьма грубым приближением. В то же время нам не известны работы, в которых систематически исследованы свойства межзеренных контактов, включая распределе-

Таблица 2. Параметры теории Каллавея, дающие наилучшую подгонку к экспериментальным данным для неотожженного образца в модифицированной модели рассеяния на межзеренных контактах

t_{gg} , нм	f , %	l_g , мкм	A_{pd} , $10^{-3} \text{ c}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$	A_U , $\text{c}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$	A_N , $\text{c}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$
1.08(0.02)	6.1(0.2)	11.2(0.4)	10.8(0.7)	458(24)	0.93(0.10)

Примечание. В скобках указана стандартная ошибка, включающая систематическую.

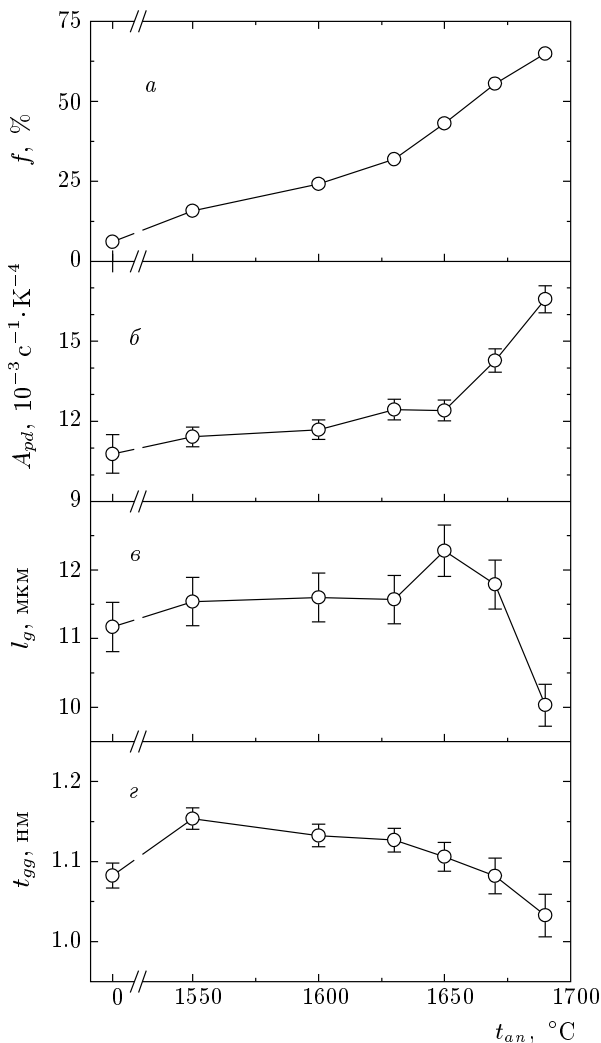


Рис. 8. Подгоночные параметры f , A_{pd} , l_g и t_{gg} модифицированной модели рассеяния на межзеренных контактах как функции температуры отжига. Вертикальные отрезки — стандартные ошибки (показаны ошибки, превышающие размер символов)

ние контактов по их толщине. Измерения локальной теплопроводности на масштабе длины в несколько микрометров в поликристаллическом CVD-алмазе позволяют определить тепловое сопротивление отдельного контакта. Такие измерения [38] показали, что в одном и том же образце некоторые контакты практически не влияют на тепловой поток, но другие оказывают огромное влияние: изменение сопротивления при комнатной температуре порядка 10^{-9} – $10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{K} / \text{Вт}$. Таким образом, сделанное нами разделение контактов на два типа имеет определенные экспериментальные основания.

При комнатной температуре теоретическое значение $\kappa(298.15 \text{ K}) = 19.24 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Если же исключить рассеяние фононов на границах кристаллитов, что соответствует картине теплопереноса в монокристалле, то $\kappa(298.15 \text{ K})$ увеличивается на 7% до $20.54 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Это есть оценка сверху анизотропии теплопроводности и величины κ_{\perp} для исследованного образца. Анизотропия теплопроводности обусловлена очевидно уменьшением скорости рассеяния фононов на контактах, поскольку при ориентации теплового потока вдоль колончатых кристаллитов многократно уменьшается погонная концентрация межзеренных контактов. Интересно, что в модели протяженных дефектов для объяснения анизотропии теплопроводности приходится предполагать, что протяженные и точечные дефекты сосредоточены непосредственно вблизи поверхности кристаллитов [1–3].

В модифицированной модели рассеяния на контактах вклад кинетического члена κ_1 в суммарную теплопроводность более чем на порядок величины превосходит вклад дрейфового члена κ_2 при температурах ниже 90 К. Прогиб на зависимости $\kappa(T)$ при $T \approx 40 \text{ K}$ практически полностью определяется поведением $\kappa_1(T)$. Но с увеличением температуры отношение κ_2/κ_1 растет и достигает примерно 0.38 при комнатной температуре. Высокая чувствительность теплопроводности к концентрации точечных дефектов при таких температурах обусловлена в основном

сильной концентрационной зависимостью κ_2 : абсолютные изменения κ_2 примерно в два раза больше изменений κ_1 . Этот результат доказывает необходимость использования полной теории Каллауэя для анализа теплопроводности алмаза.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, исследование влияния последовательного высокотемпературного отжига поликристаллического CVD-алмаза на его теплопроводность привело к следующим результатам. Отжиг при температурах ниже 1650°C вызывает незначительное изменение теплопроводности (до 10%) при $T > 45\text{ K}$, но отжиг при более высоких температурах сильно уменьшает теплопроводность из-за деградации проводящих свойств межкристаллитных контактов. Теплопроводность при низких температурах всегда сильно уменьшается при отжиге при любых температурах выше 1550°C , причем эффект увеличивается с понижением температуры, и при $T = 6\text{ K}$ теплопроводность уменьшается в 5.6 раза после отжига при 1690°C . В результате высокотемпературного отжига кривая $\kappa(T)$ близко следует зависимости $\kappa \propto T^3$ при низких температурах и длина свободного пробега фононов приближенно равна половине среднего поперечного размера кристаллитов.

В теплопроводности поликристаллического CVD-алмаза проявляются два хорошо определенных масштаба длины — 1 нм и 10 мкм. Первый масштаб с точностью до коэффициента 2 совпадает с толщиной контактного слоя между кристаллитами, а второй — с их средним поперечным размером. Имеется также еще один масштаб, порядка 100 мкм в неотожженном CVD-алмазе, который ограничивает сверху длину свободного пробега фононов при низких температурах.

Взаимодействие фононов с границами кристаллитов и межзеренными контактами определяет в значительной степени величину и температурное поведение теплопроводности поликристаллических CVD-алмазов при $T < 200\text{ K}$ и практически полностью при $T < 60\text{ K}$. В высококачественных неотожженных CVD-алмазах межзеренные контакты достаточно тонкие (около 1 нм), и упругие свойства материала контактов не сильно отличаются от алмаза. Такие контакты становятся «прозрачными» для тепловых фононов при $T < 60\text{ K}$, когда длина волны фононов превышает толщину контактов. Это «контактное» рассеяние формирует характерный

прогиб на зависимости $\kappa(T)$. Графитизация материала контактов и их значительное утолщение в результате высокотемпературного отжига приводят к многократному увеличению скорости рассеяния длинноволновых фононов. Деградация контактов происходит, видимо, неравномерно по всей совокупности контактов: часть контактов (наиболее тонкие и малодефектные) почти не меняется при отжиге, но чем выше температура отжига, тем меньше остается таких контактов. Формула для скорости рассеяния фононов на межзеренных контактах в поликристаллах, предложенная Клеменсом [20], позволяет получить хорошую подгонку модели, основанной на теории Каллауэя, к экспериментальным данным.

Авторы выражают благодарность И. Г. Кулееву за полезные обсуждения и ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-08066-офи).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott et al., *Nature* **359**, 401 (1992).
2. J. E. Graebner, M. E. Reiss, L. Seibles et al., *Phys. Rev. B* **50**, 3702 (1994).
3. J. E. Graebner, J. A. Mucha, and F. A. Baiocchi, *Diamond Relat. Matter* **5**, 682 (1996).
4. D. J. Twitchen, C. S. J. Pickles, S. E. Coe et al., *Diamond Relat. Matter* **10**, 731 (2001).
5. В. И. Непша, Н. Ф. Решетников, Ю. А. Клюев и др., *ДАН СССР* **283**, 374 (1985).
6. D. T. Morelli, C. P. Beets, and T. A. Perry, *J. Appl. Phys.* **64**, 3063 (1988).
7. D. T. Morelli, T. M. Hartnett, and C. J. Robinson, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2112 (1991).
8. D. T. Morelli, C. Uher, and C. J. Robinson, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1085 (1993).
9. J. Callaway, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
10. T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer et al., *Phys. Rev. B* **42**, 1104 (1990).
11. L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3764 (1993).
12. В. И. Непша, В. Р. Гринберг, Ю. А. Клюев и др., *ДАН СССР* **317**, 96 (1991).

13. R. Berman, Phys. Rev. B **45**, 5726 (1992).
14. R. Berman, J. Phys. Chem. Sol. **59**, 1229 (1998).
15. В. И. Непша, В. Р. Гринберг, А. М. Налетов и др., Сверхтвердые материалы № 6, 21 (1990).
16. V. I. Nepsha, V. R. Grinberg, Y. A. Klyuev et al., Surf. Coatings Technol. **47**, 388 (1991).
17. J. E. Graebner and J. A. Herb, Diamond Films Technol. **1**, 155 (1992).
18. S. Barman and G. P. Srivastava, Phys. Rev. B **73**, 073301 (2006).
19. J. E. Graebner, S. Jin, J. A. Herb, and C. F. Gardinier, J. Appl. Phys. **76**, 1552 (1994).
20. P. G. Klemens, Int. J. Thermophys. **15**, 1345 (1994).
21. A. V. Khomich, V. G. Ralchenko, A. V. Vlasov et al., Diamond Relat. Matter **10**, 546 (2001).
22. L. Nistor, V. Ralchenko, I. Vlasov et al., Phys. Stat. Sol. (a) **186**, 207 (2001).
23. V. Ralchenko, L. Nistor, E. Pleuler et al., Diamond Relat. Matter **12**, 1964 (2003).
24. D. F. Talbot-Ponsonby, M. E. Newton, J. M. Baker et al., Phys. Rev. B **57**, 2302 (1998).
25. S. V. Nistor, M. Stefan, V. Ralchenko et al., J. Appl. Phys. **87**, 8741 (2000).
26. P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc. A **68**, 1113 (1955).
27. A. K. McCurdy, H. J. Maris, and C. Elbaum, Phys. Rev. B **2**, 4077 (1970).
28. A. K. McCurdy, Phys. Rev. B **26**, 6971 (1982).
29. J. W. Schwartz and C. T. Walker, Phys. Rev. **155**, 969 (1967).
30. R. Berman, E. L. Foster, and J. M. Ziman, Proc. Roy. Soc. London A **231**, 130 (1955).
31. Д. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
32. S. B. Soffer, J. Appl. Phys. **38**, 1710 (1967).
33. R. Berman, F. E. Simon, and J. M. Ziman, Proc. Roy. Soc. London A **220**, 171 (1953).
34. H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamor et al., Phys. Rev. B **44**, 7123 (1991).
35. A. R. Lang and G. Pang, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **356**, 1397 (1998).
36. R. Vogelgesang, A. K. Ramdas, S. Rodriguez et al., Phys. Rev. B **54**, 3989 (1996).
37. E. S. Zouboulis, M. Grimsditch, A. K. Ramdas, and S. Rodriguez, Phys. Rev. B **57**, 2889 (1998).
38. J. Hartmann, M. Costello, and M. Reichling, Phys. Rev. Lett. **80**, 117 (1998).