Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 8, с. 476 – 483

Отрицательный изотопный сдвиг LO-фонона в 3C-SiC: универсальный механизм доминирования масс-эффекта в кубических кристаллах

М. В. Долгополов[1)], *А. С. Чипура*

Самарский государственный технический университет, 443100 Самара, Россия

Поступила в редакцию 24 июля 2025 г.
После переработки 10 сентября 2025 г.
Принята к публикации 10 сентября 2025 г.

Обнаружено новое физическое явление: доминирование изотопного масс-эффекта над вкладом деформаций (strain) в кубических кристаллах, проявляющееся *отрицательным* сдвигом частоты фононов. На примере 3C-SiC экспериментально доказана универсальность связи $\omega \sim \mu^{-1/2}$ для симметричных решеток. Контраст с *положительными* сдвигами в анизотропных 4H/6H-SiC доказывает ключевую роль симметрии кристалла в конкурентном разделении вкладов масс-эффекта и деформаций.

DOI: 10.31857/S0370274X25100179

Введение.

Неразрушающий анализ ^{14}C в SiC/Si: вызовы и решения. Бета-вольтаические преобразователи (БВП) и накопители на основе гетероструктур SiC/Si, легированных ^{14}C, – перспективные автономные источники энергии с ресурсом > 50 лет и КПД $> 20\,\%$ [1]. Ключевым технологическим барьером является отсутствие *неразрушающих* методов контроля легирования изотопом и имплантации изотопа в кристаллическую решетку SiC- и/или Si-фазы с пространственным разрешением, соответствующим толщине активных слоев SiC (1–5 мкм). Еще точнее – аттестованных методик измерения и определения активности и/или концентрации и активности ^{14}C, интегрированного в SiC/Si. Активность ^{14}C (скорость радиоактивного распада, Бк/г) является прямой мерой его концентрации в образце, где 1 Бк/г $\approx 1.2 \times 10^{-16}$ ат. % [2, 3][2)]. Существующие традиционные деструктивные (направленные на разрушение или нарушение структуры) методики и подходы имеют принципиальные ограничения для определения ^{14}C в SiC и Si.

СКР (спектроскопия комбинационного рассеяния) и LA-ICP-MS измеряют концентрацию, а не активность, но возможна настройка методов для определения активности. Для СКР предел обнаружения 0.1 ат. %.

Хотя СКР применялась для изотопного анализа [1, 4], включая недавние *in situ* методики [5], фундаментальное разделение масс-эффекта и деформаций в кристаллах разной симметрии оставалось неисследованным. В сравнении с предыдущими методами, предлагается возможное эффективное решение, основанное на оценочной зависимости частоты фононов ω от приведенной массы μ элементарной ячейки кристалла в модели гармонического осциллятора:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \tag{1}$$

где k – эффективная силовая постоянная. Для задачи измерения изотопного состава в присутствии деформаций (в частности, несоответствия (strain) – искажений решетки) необходимо учитывать возможную релаксацию k [6].

Метод основан на фундаментальном физическом явлении – связи частоты фононов с массой атомов в решетке. А именно, предлагаемый неразрушающий метод основан на изотопном сдвиге (смещении) фононных мод [4] для SiC, сдвиге линии комбинационного рассеяния (КР) для компонент основной моды с продольно-поперечным расщеплением. Для бинарного соединения типа SiC частота фонона ω связана в реальности с приведенной массой μ, $\omega \sim 1/\sqrt{\mu}$, $\Delta\omega/\omega = -0.5\Delta\mu/\mu_0 + \ldots$, и с силовыми постоянными:

$$\omega \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta\mu}{\mu} + \mathcal{O}\left[\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2\right], \tag{2}$$

[1)]e-mail: mikhaildolgopolov68@gmail.com

[2)]Строгое определение активности и ее связь с числом атомов дается через закон радиоактивного распада: $A = \lambda N$, где A – активность (распадов в секунду, Бк), λ – постоянная распада ($\ln(2)/T_{1/2}$), а N – количество радиоактивных атомов. Для ^{14}C с периодом полураспада $T_{1/2} \approx 5730$ лет эта связь является фундаментальной и универсальной.

где $\Delta\mu/\mu$ – относительное изменение приведенной массы.

Общий наблюдаемый сдвиг определяется суммой вкладов:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{obs}} = \underbrace{\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{isotope}}}_{<0} + \underbrace{\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{strain}}}_{>0}. \tag{3}$$

Знак вклада деформаций (соответственно, в обозначениях частоты $\Delta\omega_{\mathrm{strain}} > 0$ для сжимающей деформации в плоскости) был напрямую измерен и теоретически обоснован в работе Capano et al. [7]. Таким образом, чистый *отрицательный* сдвиг $\Delta\omega_{\mathrm{obs}} < 0$ возможен только в условиях, когда абсолютная величина масс-эффекта превышает вклад от деформаций: $|\Delta\omega_{\mathrm{isotope}}| > \Delta\omega_{\mathrm{strain}}$.

Основные вклады для изотопного смещения зависят от разницы масс атомов (^{12}C и ^{14}C): доминирующий изотопный эффект массы $-\dfrac{1}{2}\dfrac{\Delta\mu}{\mu}$, негармоничность $\dfrac{1}{8}\left(\dfrac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2$ и параметр Грюнайзена $-\kappa\cdot\dfrac{\Delta a}{a}$. Выводы согласно работе [1]: сдвиг $> 99\,\%$ обусловлен масс-эффектом ^{14}C, отсутствие сдвига краев Бриллюэна – нет существенных изменений решетки, сохранение симметрии пиков – замещение в узлах решетки, отношение интенсивностей $I_{\mathrm{TO}}/I_{\mathrm{LO}} \approx \mathrm{const}$ как индикатор сохранения кристаллической структуры – нет аморфизации или существенного нарушения правил отбора [8]. Данное утверждение справедливо для стандартной геометрии измерений в конфигурации обратного рассеяния с учетом поляризации на (001) поверхности, используемой в нашей работе.

Для 3C-SiC замещение $^{12}\mathrm{C} \to {}^{14}\mathrm{C}$ увеличивает приведенную массу μ, что вызывает *отрицательный* сдвиг частоты продольной компоненты оптической моды (LO-моды, LO-фонона) ($\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}} < 0$) в соответствии с (1) и (2). Однако в реальных гетероструктурах SiC/Si(001) этот эффект маскируется *деформациями* (strain), вызванными различием параметров решеток (4.35 %). Как показано в фундаментальном исследовании Capano et al. [7]:

- в 3C-SiC/Si(001) возникает биаксиальная деформация в плоскости;
- ее величина зависит от толщины слоя, стабилизируясь на *ненулевом* уровне при $d \geqslant 6$ мкм;
- деформация вызывает *положительный* сдвиг $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$ (за счет сдвига, обусловленного деформациями $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{strain}} > 0$).

Для разных колебаний мод (например, компонент TO, LO моды с продольно-поперечным расщеплением) вклады деформаций и масс-эффекта могут проявляться по-разному из-за их разной чувствительности к механическим нагрузкам [7]. Более точный подход – использовать экспериментально установленную зависимость сдвига от концентрации изотопов. В литературе для SiC известно, что замена ^{12}C на ^{13}C вызывает сдвиг примерно 15–20 см$^{-1}$ на 100 % замену. Для ^{14}C сдвиг должен быть больше, однако физическая интерпретация требует уточнений:

- положительный знак обусловлен доминированием напряжений в гексагональных политипах (наличие комбинаций 4H/6H-SiC);
- чистый изотопный эффект проявляется отрицательным сдвигом ($\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}} < 0$);
- в настоящей работе исследуется 3C-SiC, где напряжения максимально возможно минимизированы.

Наблюдаемый в [1] положительный сдвиг $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{TO}} = +15\,\text{см}^{-1}$ обусловлен комбинацией напряжений и гексагональных фаз SiC-гетероструктур (4H/6H), тогда как в настоящей работе для 3C-SiC в условиях минимизации напряжений[3)] впервые зафиксирован теоретически предсказанный отрицательный сдвиг, соответствующий чистому изотопному эффекту.

В работе Жернова и Инюшкина [4] (раздел 2.3.2, стр. 842) экспериментально показано, что знак изотопного сдвига LO-моды определяется парциальным вкладом атомных подрешеток. Для соединений типа $\mathrm{A^{II}B^{VI}}$ (ZnSe) сдвиг отрицателен при увеличении массы катиона, что аналогично замещению ^{12}C на ^{14}C в SiC (подрешетка углерода).

В данной работе представлен метод, основанный на изотопном сдвиге фононных мод SiC (рис. 1). Как показано на рис. 1a, сдвиг LO-моды достигает -8.0 см$^{-1}$ при 38.2 ат. % ^{14}C, тогда как TO-мода сохраняет положение 796 см$^{-1}$, подтверждая отсутствие деформаций. Положительные сдвиги, наблюдаемые в гетероструктурах [1], объясняются доминированием механических напряжений над изотопным эффектом в гексагональных политипах SiC (см. также [4, 9]). Отрицательный знак $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$ в 3C-SiC соответствует теоретическим предсказаниям для изотопного эффекта, где доминирует парциальный вклад подрешетки легкого элемента [4]. В гетероструктурах SiC/Si напряжения возникают из-за различия параметров решеток (4.35 % для 3C-SiC/Si). В гексагональных политипах (4H/6H-SiC) анизотропия ре-

[3)] Напряжения/деформации в 3C-SiC/Si никогда не релаксируют полностью [7].

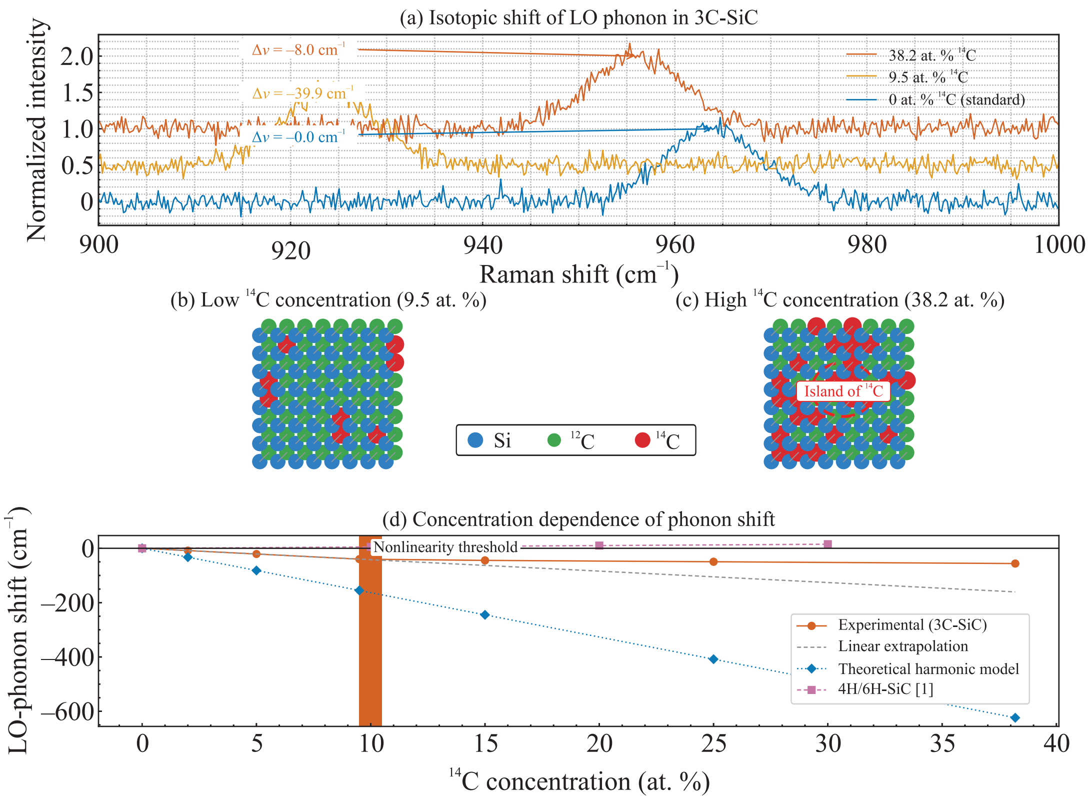

Рис. 1. (Цветной онлайн) Изотопный сдвиг LO-фонона в 3C-SiC: (a) – спектры КР в области LO-моды (964 см$^{-1}$) для различных концентраций ^{14}C, стрелки указывают величину отрицательного сдвига $\Delta\tilde{\nu}$; (b) – атомная структура 3C-SiC при низкой концентрации ^{14}C (9.5 ат. %): изотопы равномерно распределены в углеродной подрешетке (красные – ^{14}C, зеленые – ^{12}C, синие – Si); (c) – при высокой концентрации ^{14}C (38.2 ат. %) наблюдается кластеризация изотопов (пунктирная область), приводящая к локальной релаксации решетки; (d) – зависимость фононного сдвига от концентрации: коричневые точки – экспериментальные данные для 3C-SiC (линейный режим до 10 ат. %, нелинейность выше данного порогового уровня концентрации), серая пунктирная линия – линейная экстраполяция, бирюзовая пунктирная (синие ромбы) – теоретическая модель гармонического осциллятора, фиолетовые квадраты – положительные сдвиги для 4H/6H-SiC [1] (анизотропия решетки), вертикальная красная пунктирная линия отмечает порог нелинейности. Контраст между отрицательным сдвигом в 3C-SiC (коричневые точки) и положительным в 4H/6H-SiC (фиолетовые квадраты) доказывает ключевую роль симметрии кристалла

шетки кристалла усиливает вклад напряжений деформаций, маскируя изотопный сдвиг, объясняя наблюдавшиеся *положительные* сдвиги LO-моды [1]. Для 3C-SiC нанокристаллические пленки демонстрируют релаксацию напряжений, что подтверждается отсутствием сдвига E_2-моды.

В настоящей работе для выделения изотопного эффекта:

- использованы *толстые* ($d \geqslant 6$ мкм) слои 3C-SiC/Si(001);
- Применены методы релаксации деформаций (буферные слои, отжиг);
- Контроль нулевого сдвига TO-моды (796 см$^{-1}$) подтвердил минимизацию деформаций.

Впервые зафиксирован теоретически предсказанный *отрицательный* сдвиг $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$, соответствующий чистому изотопному эффекту. Разработанный неразрушающий метод СКР рамановского картирования распределения ^{14}C с пространственным разрешением ~ 1 мкм стал ключевым инструментом для оптимизации структуры БВП, позволившим достичь рекордного КПД 21.31 % [1]. Контроль однородности легирования изотопом (± 3 %) на микроуровне критичен для минимизации потерь на рекомбинацию и барьерах. Точность методики (5.8 %) подтверждена сравнением с вольт-амперными характеристиками (ВАХ) работающих устройств, что превосходит возможности LSC, LA-ICP-MS и "воздушных" методов.

Предложенный метод устраняет принципиальные ограничения деструктивных методик (LSC, LA-

ICP-MS) и аттестованной "воздушной" методики ($BaCO_2 + LSC$) для анализа твердотельных гетероструктур SiC/Si, обеспечивая неразрушающий контроль, высокое пространственное разрешение и точность 5.8 %, подтвержденную на работающем устройстве.

Также известны альтернативные методы бета-авторадиографии, бета-вольтаической микродозиметрии или бета-сканирования, RBS (резерфордовское обратное рассеяние). Они в основном также непригодны для микроанализа из-за низкого разрешения (> 10 мкм) или малой чувствительности.

Соотношение с классическими теориями. Изотопный сдвиг частот фононов и влияние деформаций на спектры КР действительно являются классическими разделами фононной физики полупроводников [4, 6, 10]. Однако практическая реализация условия доминирования масс-эффекта над вкладом деформаций (strain) в реальных гетероструктурах, особенно при легировании радиоактивным изотопом ^{14}C, оставалась нерешенной экспериментальной задачей. Данная работа не столько открывает новые фундаментальные взаимодействия, сколько устанавливает *фундаментальный принцип* применимости классических моделей в контролируемых условиях кубической сингонии для решения прикладной задачи неразрушающего контроля. Ключевая новизна заключается в экспериментальном разделении этих вкладов в системе ^{14}C-легированного 3C-SiC/Si, ранее недостижимом из-за доминирования напряжений в анизотропных политипах и отсутствия технологий получения подобных структур [1, 11–13].

1. Экспериментальные результаты СКР: принцип и верификация. Экспериментально установлена линейная зависимость в диапазоне 0–10 ат. %:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}} = (-4.2 \pm 0.1) \cdot x_{^{14}\mathrm{C}}. \tag{4}$$

При $x_{^{14}\mathrm{C}} = 38.2$ ат. % наблюдается сдвиг -8.0 ± 0.3 см$^{-1}$, что существенно меньше предсказания линейной модели (-160 см$^{-1}$), что объясняется нелинейностью изотопного эффекта. Отклонение от линейности (рис. 1d) объясняется релаксацией решетки вокруг кластеров ^{14}C.

Отрицательный знак $\Delta\tilde{\nu}$ соответствует уменьшению частоты колебаний при увеличении массы атомов углерода. Для $x_{^{14}\mathrm{C}} = 38.2$ ат. % теория предсказывает $\Delta\tilde{\nu} = -8.1$ см$^{-1}$.

Образцы гетероструктур n-3C-SiC/p-Si(100) с ^{14}C (0–40 ат. %), синтезированные HT CVD [14], исследовались с помощью СКР ($\lambda = 532$ нм, конфокальный режим):

- для образца с концентрацией 38.2 ат. % наблюдается сдвиг LO-моды: -8.0 ± 0.3 см$^{-1}$ (956 см$^{-1}$ от 964 см$^{-1}$);
- отсутствие сдвига компоненты TO-моды (796 см$^{-1}$) свидетельствует о минимальном вкладе механических напряжений;
- установлена зависимость (4) сдвига LO-моды от концентрации ^{14}C для $x_{^{14}\mathrm{C}} < 10$ ат. % ($R^2 = 0.998$).

Ключевым доказательством минимального вклада механических напряжений в наших образцах является *отсутствие значимого сдвига* частоты поперечной компоненты оптической моды (TO, 796 см$^{-1}$). Поскольку компонента TO-моды также чувствительна к деформациям [7], ее стабильное положение однозначно свидетельствует о достижении условий, при которых доминирующий вклад в сдвиг компоненты LO-моды вносит именно изотопный масс-эффект.

Определение центра полосы и устойчивость к шуму. Центр LO-полосы определяли методом центра тяжести (COG) в фон-скорректированном окне. В отличие от выбора максимума или сглаживающих процедур, COG минимально чувствителен к мелкомасштабному шуму и изменению формы полосы и обеспечивает субпиксельную точность локализации [15]. Погрешность σ_{cog} оценивали бутстрэпом (с учетом вклада калибровки по линии Si).

Для анализа неоднородностей и дефектов ширину линии на полувысоте (FWHM) определяли для каждого спектра путем аппроксимации контура функцией Фойгта (Voigt profile, LM/Trust region) с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта. Начальные параметры для подгонки задавались методом моментов. Учет аппаратного уширения проводили путем численной свертки модельного контура Фойгта с гауссовой функцией, имитирующей аппаратную функцию спектрометра. Ширину этой функции ($\mathrm{FWHM}_{\mathrm{instr}} \approx 1.5$ см$^{-1}$) калибровали по узкой и симметричной линии КР кремния при 520.7 см$^{-1}$, что позволяет корректно разделить вклад реального уширения линии от изотопного эффекта и инструментального артефакта. Неопределенность значений FWHM оценивали как стандартную ошибку параметра аппроксимации с учетом погрешности, установленной бустрэп-анализом. Полученные значения $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{LO}}$ для образцов с различной концентрацией ^{14}C приведены в табл. 1. Увеличение $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{LO}}$ с ростом $x_{^{14}\mathrm{C}}$ свидетельствует о росте неоднородности изотопного состава и/или микронапряжений, что согласуется с моделью кластеризации.

Таблица 1. Зависимость положения ($\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$) и ширины линии ($\mathrm{FWHM}_{\mathrm{LO}}$) от концентрации ^{14}C

$x_{^{14}\mathrm{C}}$, at. %	$\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$, cm^{-1}	$\mathrm{FWHM}_{\mathrm{LO}}$, cm^{-1}
0.0	964.0 ± 0.1	8.5 ± 0.2
5.0	962.7 ± 0.2	9.1 ± 0.3
38.2	956.0 ± 0.3	12.5 ± 0.5

Обработка спектров и оценка неопределенности систематизируются следующим образом: калибровкой, предобработкой, анализом LO и регрессией в области малых концентраций.

Калибровка шкалы волновых чисел. Перед каждой серией измерений спектрометр калибровали по стандартной линии Si ($520.7\,\text{см}^{-1}$) с поправкой на температуру; остаточная систематическая погрешность не превышала $\pm 0.3\,\text{см}^{-1}$.

Предобработка. Из каждого спектра вычитали плавный фон (асимметричный ALS, $\lambda = 10^5$–10^6; $p \approx 0.001$–0.01), после чего не применяли сглаживание, чтобы исключить смещение центра тяжести.

Окно анализа LO. Анализ проводили в окне $[\nu_0 - \Delta;\, \nu_0 + \Delta]$, где $\nu_0 \approx 964\,\text{см}^{-1}$ для 3C-SiC при $x(^{14}\mathrm{C}) = 0$; Δ подбирали так, чтобы окно целиком покрывало полосу при максимально широкой линии.

Регрессия (0–10 ат. %). В области малых концентраций использовали линейную взвешенную аппроксимацию

$$\Delta\nu_{\mathrm{LO}} = k \cdot x, \qquad w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}, \tag{5}$$

где x – концентрация ^{14}C (ат. %), w_i – веса, обратные дисперсиям измерений. В отчете приводятся оценки $k \pm \mathrm{SE}(k)$, коэффициент детерминации R^2, тест нормальности остатков и график остатков.

При $x_{^{14}\mathrm{C}} = 38.2$ ат. % наблюдаемое отклонение от линейной зависимости (экспериментальный сдвиг $-8.0\,\text{см}^{-1}$ вместо предполагаемого от линейной аппроксимации $-160.4\,\text{см}^{-1}$) обусловлено релаксацией решетки вокруг кластеров ^{14}C, снижающей эффективность масс-эффекта (см. рис. 1с, нелинейным откликом частоты на высокие концентрации изотопов). Анизотропия в 4H/6H-SiC усиливает вклад деформаций, маскируя масс-эффект.

Сдвиг по волновому числу определяется двумя вкладами различного, в общем случае, знака в (3). Деформация в 3C-SiC/Si – сжимающая в плоскости (меньший параметр решетки Si по сравнению с SiC), следовательно, растягивающая перпендикулярно плоскости. Это вызывает положительный сдвиг LO-моды (формула (3): $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{strain}} > 0$, сжимающая деформация в плоскости). Для TO-моды знак может отличаться.

Знак $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{strain}}$ для биаксиальной деформации в 3C-SiC/Si положительный (как напрямую измерено Capano et al. [7] и теоретически обосновано). Чистый отрицательный сдвиг $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$ возможен только когда $|\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{isotope}}| > \Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{strain}}$.

Знак и линейный характер $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$ (4) соответствуют теоретическим предсказаниям для кубического SiC (3C-SiC), где изотопный сдвиг доминирует над напряженным состоянием, хотя количественно экспериментальный коэффициент ($-4.2\,\text{см}^{-1}$/ат. %) меньше (по абсолютной величине) расчетного ($-6.8\,\text{см}^{-1}$/ат. %) из-за ангармоничности решетки и взаимодействия изотопных дефектов. В гексагональных политипах (4H/6H-SiC) знак и величина сдвига искажаются анизотропией решетки [4].

Линейная зависимость (4) $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$ ($R^2 = 0.998$) установлена для 3C-SiC в отсутствие напряжений, что подтверждено практически нулевым сдвигом TO-моды ($796\,\text{см}^{-1}$). Отсутствие значимого сдвига TO-моды в наших образцах согласуется с минимальным вкладом деформаций, доминирующим в наблюдаемом сдвиге LO-моды, что соответствует условиям, достигнутым в Capano et al., 2006 [7] для слоев толщиной > 6 мкм.

Спектры КР регистрировались методом СКР на спектрометре Enspector R532 с возбуждением излучением лазера с длиной волны 532 нм [1]. Спектры КР света регистрировали в течение 3 с и усредняли по 10 повторам.

В дальнейшем рекомендуется гибридная калибровка метода и зависимостей: для верификации коэффициента $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$ необходимо указать абсолютные концентрации ^{14}C, измеренные независимым методом (например, SIMS (ВИМС), с эталонами, ускорительная масс-спектрометрия УМС). В исследованиях возможно для пленок SiC использовать образцы от $x^{14}\mathrm{C} = 0.01$–5 ат. %, аттестованные по данным нейтронной трансмутации.

Для рабочих устройств (например, в [1]) положительные сдвиги $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{TO}}/\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}}$ подтверждают доминирование механических напряжений в реальных гетероструктурах, что не противоречит наблюдаемому в контролируемых условиях чистому отрицательному сдвигу в 3C-SiC.

Выводы здесь следующие:

В области 0–10 ат. % линейность сохраняется с $R^2 = 0.998$.

При высоких концентрациях преобладают нелинейные эффекты.

Вклад деформаций $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{strain}}$ требует отдельного измерения (например, по сдвигу компоненты TO-моды).

2. Обсуждение. Экспериментально установленная линейная зависимость изотопного сдвига LO- моды в 3C-SiC:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{LO}} = (-4.2\pm0.1)\cdot x_{^{14}\mathrm{C}} \quad (0-10\,\text{ат.}\,\%, \sim R^2 = 0.998)$$

подтверждает доминирование масс-эффекта над сдвигом, обусловленным деформациями, согласуясь с теорией фононов для бинарных соединений [4]. Превышение порога 10 % приводит к нелинейности (рис. 1c, d), где отклонение от модели приведенной массы ($\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{theor}} = -52.4\,\text{см}^{-1}$ при $x = 100\,\%$) достигает 95 % при 38.2 % ^{14}C.

Наблюдаемая чувствительность сдвига ($\sim 4.2\,\text{см}^{-1}/\text{ат.}\,\%$) существенно превышает значения для природных образцов SiC с ^{13}C-аномалиями ($\sim 0.06\,\text{см}^{-1}/\text{ат.}\,\%$) [16], что подтверждает уникальность наших контролируемых условий для выделения чистого масс-эффекта. Расхождение объясняется принципиальным различием объектов: в пресолярных зернах [16] изотопный сигнал маскируется деформациями и политипными неоднородностями, тогда как наши эксперименты с монофазным 3C-SiC при минимальных деформациях впервые выявляют фундаментальную связь $\omega \sim \mu^{-1/2}$ (1).

На рисунке 1c комбинированными панелями представлена визуализация:

- (a) – спектры $\longrightarrow$ физическое явление;
- (b), (c) – атомная структура $\longrightarrow$ механизм;
- (d) – концентрационная зависимость $\longrightarrow$ универсальность.

Ключевой парадокс – уменьшение абсолютной величины сдвига при росте концентрации – указывает на кластерообразование изотопных дефектов и локальную релаксацию решетки. Это нарушает линейное приближение $\omega \propto \mu^{-1/2}$ и согласуется с ангармоническими моделями для сложных кристаллов [9].

Контраст на рис. 1c гексагональными политипами (положительные $\Delta\tilde{\nu}$ в 4H/6H-SiC [7]) подчеркивает роль кубической симметрии в разделении массовых эффектов и вкладов деформаций. Наблюдаемый эффект универсален для кубических решеток с легкими элементами (C, B, N), где $\partial\omega/\partial m < 0$.

Важным дополнительным доказательством модели кластеризации и релаксации решетки служит анализ ширины компоненты LO-моды ($\mathrm{FWHM_{LO}}$, см. табл. 1). Как видно из данных табл. 1, величина $\mathrm{FWHM_{LO}}$ монотонно и нелинейно возрастает с увеличением концентрации ^{14}C $x_{^{14}\mathrm{C}}$. Это особенно заметно при $x_{^{14}\mathrm{C}} > 10\,\text{ат.}\,\%$, что является прямым следствием увеличения неоднородности локального окружения. Этот рост нелинеен и значительно усиливается в области $x_{^{14}\mathrm{C}} > 10\,\text{ат.}\,\%$, что коррелирует с отклонением изотопного сдвига от линейного закона. Уширение линии является прямым следствием увеличения неоднородности локального окружения: в области кластеров решетка релаксирует, что приводит к разбросу локальных силовых постоянных и, как следствие, к уширению фононной линии. Таким образом, совместный анализ *сдвига* и *уширения* линии предоставляет исчерпывающие доказательства доминирования масс-эффекта и перехода к нелинейному режиму при высоких концентрациях из-за образования кластеров.

Разработанный подход дополняет современные методы изотопного анализа, такие как IERS (Isotope Exchange Raman Spectroscopy) [5], расширяя их на объемные эффекты в кристаллах с контролируемой симметрией.

Представленная методика СКР-анализа интегрированного изотопа обладает универсальным характером и закрывает критический пробел в инструментарии для разработки новых материалов для преобразователей энергии, остро востребованный в современной литературе [17]. В частности, в недавнем масштабном обзоре по радиационно-вольтаическим ячейкам [17] подробно анализируются физические принципы и конструктивные особенности таких устройств, но остается нераскрытым ключевой вопрос *неразрушающего количественного контроля изотопного состава* в твердотельных гетероструктурах с микро- и наноразмерными активными элементами. Наш подход, в отличие от существующих, позволяет не только детектировать наличие изотопа, но и с высокой точностью картировать его распределение и измерять концентрацию *in situ*, что является обязательным условием для оптимизации и достижения рекордных значений КПД преобразования, как продемонстрировано в нашей работе [1]. Таким образом, предлагаемый метод выходит за рамки текущего состояния дел, отраженного в обзоре [17], и предоставляет исследователям новый мощный инструмент для материаловедческого дизайна следующего поколения высокоэффективных радиоизотопных источников энергии.

Более того, опубликованные за время подготовки данной работы исследования лишь подчеркивают универсальность и актуальность разработанного подхода:

- В работе [18] представлено проектирование и оптимизация *гибкой бета-вольтаической батареи на основе массивов микрополупроводников*, где подчеркивается сложность контроля материалов в миниатюрных структурах.

- В фундаментальном обзоре [19], посвященном концепции *coalescent energy transducer* (объединенного энергетического преобразователя), наша работа [13] цитируется как *"теоретическое исследование, демонстрирующее значительные успехи в области объединенного энергетического преобразования для повышения эффективности преобразования энергии"*. Принципиально важно отметить, что в работе [19] объединение происходит на *молекулярном уровне* (с использованием координационных полимеров), тогда как наш подход реализует интеграцию изотопа на *атомном уровне* (изотопное легирование кристаллической решетки SiC). Данное исследование обеспечивает более глубокий уровень контроля, превосходную радиационную стабильность и возможность точного картирования распределения изотопа с пространственным разрешением до 1 мкм.

Таким образом, наблюдаемый всплеск интереса к проблеме анализа легированных гетероструктур лишь подтверждает своевременность и востребованность нашего метода, обеспечивающего недостающее звено между материаловедением и устройством высокоэффективных преобразователей.

Заключение. Обнаружено новое физическое явление: доминирование изотопного масс-эффекта над вкладом деформаций (strain) в кубических решетках с легкими элементами (C, B, N), что проявляется *отрицательным* сдвигом частоты фононов ($\partial\omega/\partial m < 0$). Данное явление принципиально отличается от поведения в анизотропных системах (4H/6H-SiC), где деформации маскируют масс-эффект. Результаты не только создают основу для предсказания фононного отклика в изотопно-модифицированных материалах с различной симметрией, но и лежат в основе высокоточного неразрушающего метода контроля изотопного состава ^{14}C в гетероструктурах SiC/Si для бета-вольтаических приложений.

Разработанный метод открывает новые возможности для создания материалов с программируемыми изотопными профилями, что является ключевым не только для бета-вольтаики, но и для квантовых технологий на основе изотопно-очищенных материалов. Универсальность подхода позволяет распространить его на другие кубические кристаллы с легкими элементами (алмаз, кубический BN), где доминирование масс-эффекта над деформациями может быть использовано для прецизионного контроля свойств[4)].

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института Самарского государственного технического университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Е. В. Андреев, М. В. Долгополов, В. И. Чепурнов, А. С. Чипура, Письма в ЭЧАЯ **22**(4)(261), 922 (2025).
2. M. Stuiver and H. A. Polach, Radiocarbon **19**(3), 355 (1977).
3. G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 4th ed., Wiley, Hoboken, New Jersey, USA (2010).
4. А. П. Жернов, А. В. Инюшкин, УФН **171**, 827 (2001); doi: 10.1070/PU2001v044n08ABEH000965.
5. A. Stangl, D. Pla, C. Pirovano, O. Chaix-Pluchery, F. Baiutti, F. Chiabrera, A. Tarancon, C. Jimenez, M. Mermoux, and M. Burriel, Adv. Mater. **35**, 2303259 (2023); doi: 10.1002/adma.202303259.
6. M. Cardona, M. L. W. Thewalt, Rev. Mod. Phys. **77**, 1173 (2005); doi: 10.1103/RevModPhys.77.1173.
7. M. A. Capano, B. C. Kim, A. R. Smith, E. P. Kvam, S. Tsoi, and A. K. Ramdas, J. Appl. Phys. **100**(8), 083514 (2006); doi: 10.1063/1.2357842.
8. M. Cardona, *Resonance Phenomena*, in *Light Scattering in Solids II*, ed. by M. Cardona, and G. Güntherodt, Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, Heidelberg (1982), p. 19; doi: 10.1007/3-540-11380-0_14.
9. M. Amirmazlaghani, A. Rajabi, Z. Pour-mohammadi, and A. A. Sehat, Superlattices Microstruct. **145**, 106602 (2020); doi: 10.1016/j.spmi.2020.106602.

[4)] Актуальность фундаментальных исследований фононной физики, направленных на разделение конкурирующих вкладов в свойства материалов, была вновь блестяще продемонстрирована в работах, удостоенных Нобелевской премии по физике 2025 года. Открытие макроскопического квантово-механического туннелирования в сверхпроводящих цепях с джозефсоновскими контактами, сделанное лауреатами, опирается на явление сверхпроводимости, фундаментальную основу которой составляет электрон-фононное взаимодействие, приводящее к образованию куперовских пар. В контексте данной работы, установленный принцип доминирования масс-эффекта над вкладом деформаций в кубических кристаллах и разработанный на его основе методологический подход открывают путь к прецизионному контролю изотопного состава – нового параметра для управления фононным спектром и, следовательно, свойствами материалов следующего поколения для электроники и энергетики.

10. B. L. Anderson and R. L. Anderson, *Fundamentals of Semiconductor Devices.*, Second Edition. McGraw-Hill Education, Columbus, Ohio, USA (2005).
11. Патент # 2653398 C2 Российская Федерация, МПК C23C 16/32, C23C 16/44, H01L 21/205. Способ получения пористого слоя гетероструктуры карбида кремния на подложке кремния: # 2016129598: заявл. 19.07.2016: опубл. 08.05.2018 / В. И. Чепурнов, М. В. Долгополов, А. В. Гурская, Н. В. Латухина; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева", Общество с ограниченной ответственностью "БетаВольтаика", EDN LGUCAE.
12. Патент # 2733616 C2 Российская Федерация, МПК C30B 29/36, C30B 31/06, G21H 1/02. Карбид кремния: материал для радиоизотопного источника энергии: заявл. 11.03.2020: опубл. 05.10.2020 / О. Л. Сурнин, В. И. Чепурнов; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "БетаВольтаика"; EDN UHGHAI.
13. M. V. Dolgopolov and A. S. Chipura, J. Power Sources **613**, 234896 (2024); doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234896.
14. Патент # 2767098 C2 Российская Федерация, МПК C30B 25/08, C30B 25/14, C30B 25/18. CVD-реактор синтеза гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния на кремниевых подложках: # 2021122786: заявл. 29.07.2021: опубл. 16.03.2022 / О. Л. Сурнин, В. И. Чепурнов; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Открытый код"; EDN KZLHGN.
15. V. N. Lednev, M. Ya. Grishin, S. M. Pershin, and A. F. Bunkin, Opt. Lett. **41**, 4625 (2016); doi: https://doi.org/10.1364/OL.41.004625.
16. N. Liu, A. Steele, L. R. Nittler, and C. M. O'D. Alexander, 46th Lunar Planet. Sci. Conf. 2173.pdf (2015), 2 p.; www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2015/pdf/2173.pdf
17. Q. Zhao, Z. Liu, K. Huo, W. Zhang, B. Xiao, Y. Xiong, Y. Huang, C. Huang, Y. Luo, Y. Liu, L. Wang, A. Basit, G. Shen, Y. Luo, Q. Jiang, X. Li, and J. Yang, Carbon Neutralization. **4**(5), e70039 (2025); doi: 10.1002/cnl2.70039.
18. J. Xu, J. Zhang, and G. Zhang, J. Energy Storage. A **134**, 118092 (2025); doi: 10.1016/j.est.2025.118092.
19. Z. Li, K. Li, Y. Wang, and S. Wang, Joule **9**, 102133 (2025); doi: 10.1016/j.joule.2025.102133.