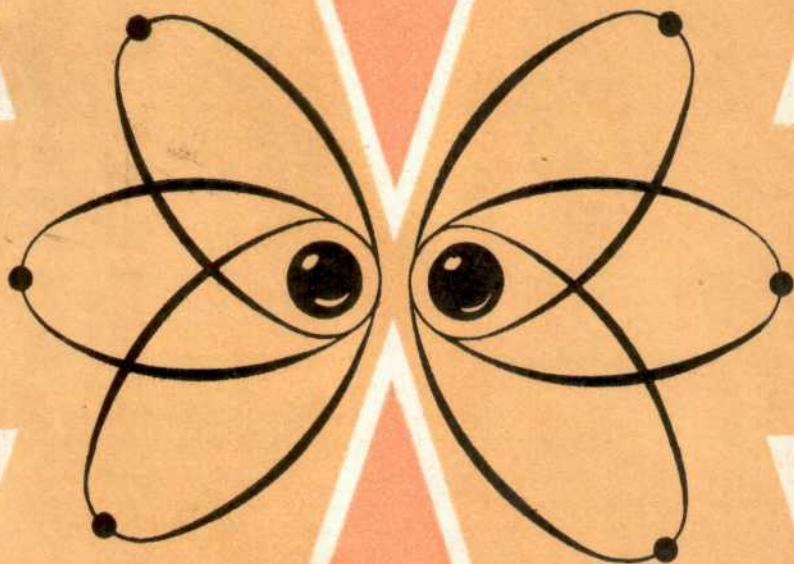


# Физика и техника

**24**  
**1987**

ISSN 0203-4654

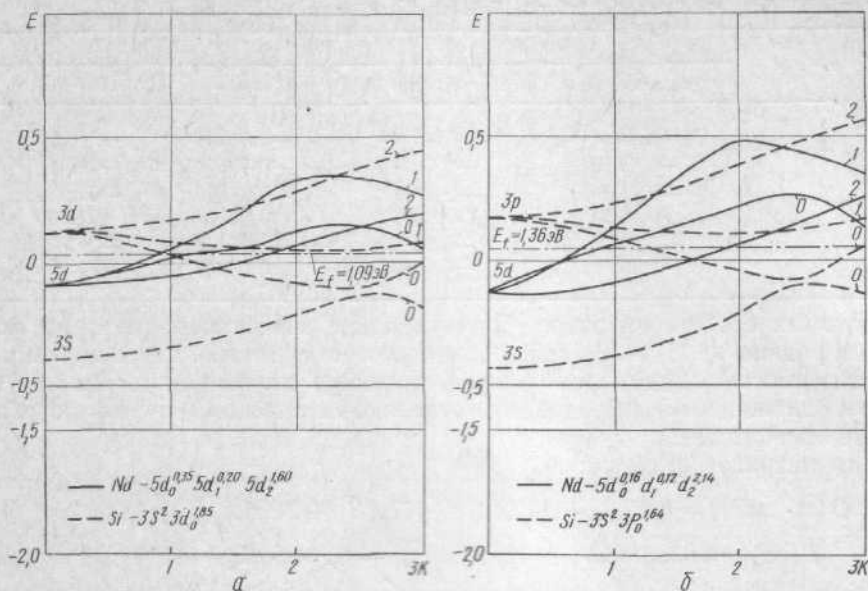
# Высоких давлений



**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ  
НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Как было показано ранее, в экспериментах с ударными волнами, в которых в течение нескольких миллисекунд достигаются давления от нескольких сотен тысяч килобар до мегабар [1, 2], плотность веществ может как увеличиваться, так и уменьшаться в результате дефектообразования или разложения системы. Однако факт уменьшения веществом плотности при высоких степенях сжатия не обсуждался теоретически и тем более в рамках компьютерного эксперимента. В то же время указывалось на возможность внутреннего излучения в полупроводниковых материалах после импульсного сжатия в инфракрасной области [3, 4]. В предыдущих работах [5—8] была показана возможность компьютерного моделирования физико-химических, электрофизических свойств нитридов карбидов и халькогенидов переходных и редкоземельных металлов при высоких давлениях. Представлялось интересным в рамках моделирования физико-химических свойств целого ряда соединений различного состава продолжить изучение влияния ударного сжатия на изменение свойств силицидов редкоземельных элементов и таких экзотических соединений нитридов, к которым относятся нитриды фосфора. Для класса силицидов РЗЭ и нитридов фосфора строились карты изменения энергии валентных электронов от величины квазимпульса для уровней и подуровней подрешетки катиона и аниона при различных составах и степени сжатия объема элементарной ячейки  $\sigma = 1,0—1,45$ .

Распределение электронов по уровням и подуровням подрешеток металла РЗЭ и кремния или фосфора и азота при высоких степенях сжатия



Изменение энергии валентных электронов от величины квазимпульса для уровней и подуровней подрешетки неодаима и кремния при различных степенях сжатия моносилцида неодаима: а —  $\sigma = 1,0$ ; б —  $\sigma = 1,45$ . Штрих-пунктиром показано положение энергии Ферми.

свидетельствует о существенном перераспределении электронов между  $s$ ,  $p$ ,  $d$  подуровнями и изменении энергии Ферми (рисунок). Такая перестройка в электронной конфигурации соединений не может не повлечь за собой изменение свойств, а также перераспределение в энергии химических связей. Изменение энергии валентных электронов уровней и подуровней катионных и анионных подрешеток описывались полиномами Чебышева [9], коэффициенты которых являлись аргументами для построения модельно-статистическим методом [10] уравнений, описывающих физико-химические свойства изучаемых классов соединений. Полученные уравнения позволяют в явном виде с коэффициентом корреляции 83—97 % и относительной ошибкой не более 14 % рассчитывать плотность, температуру плавления, стандартную энтальпию образования из элементов для нитридов, КТР,  $\theta$  К и электрофизические свойства силицидов. При этом только некоторые значения аргументов прогнозируемой функции, задаваемые коэффициентами Чебышева (табл. 1, 2), оказались необходимыми и достаточными для описа-

Таблица 1. Значения коэффициентов Чебышева для силицидов РЗМ

$\sigma$	Силициды редкоземельных металлов								
	ScSi	YSi	LdSi <sub>2</sub>	PrSi <sub>2</sub>	Sm <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	NdSi	NdSi	Nd <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Nd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> *
$S_1$	0,737	-0,072	0,414	0,321	0,110	0,000	0,000	0,000	0,000
$S_3$	0,025	-0,004	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
$d_{01}$	0,025	-0,004	-0,225	0,054	-0,049	0,046	0,108	0,026	0,056
$d_{02}$	-0,004	0,002	0,042	-0,006	0,010	-0,006	-0,017	-0,003	-0,007
$d_{03}$	-0,001	0,002	-0,010	0,000	-0,003	0,001	0,002	-0,001	0,000
$d_{11}$	0,245	0,104	-0,249	0,168	0,115	0,158	0,231	0,149	0,179
$d_{12}$	-0,034	-0,014	0,042	-0,025	-0,014	-0,023	-0,035	-0,022	-0,026
$d_{13}$	0,003	0,001	-0,009	0,003	0,000	0,003	0,005	0,003	0,003
$d_{21}$	-0,056	0,015	0,019	-0,013	-0,036	-0,026	0,012	0,023	-0,013
$d_{22}$	0,016	0,000	0,000	0,006	0,009	-0,002	0,002	-0,001	0,006
$d_{01}$	-0,068	0,005	0,002	0,003	0,004	0,001	0,049	-0,021	0,022
$d_{02}$	0,010	-0,003	-0,003	0,003	0,003	-0,002	0,001	0,002	0,007
$d_{11}$	0,15	отс.	0,085	отс.	отс.	отс.	отс.	0,045	отс.
$d_{13}$	0,001	отс.	0,004	отс.	отс.	отс.	отс.	0,002	отс.
$E_f$	-0,14	0,30	1,66	0,41	-1,09	1,09	1,36	-0,54	0,54

\* Значение коэффициентов Чебышева для силицидов при степени сжатия  $\sigma = 1,45$ , в остальных случаях  $\sigma = 1,0$ .

Таблица 2. Значения коэффициентов Чебышева для нитридов фосфора

$\sigma$	$P_3N_5$		PN	
	Гексагональный	Тетрагональный	$\sigma = 1$	$\sigma = 1,15$
$S_1$	-0,46077	-0,40308	-0,38231	-0,45846
$\bar{S}_1$	-0,50869	-0,50846	-0,69554	-0,94646
$\bar{S}_3$	-0,01890	-0,01825	-0,02424	-0,02623
$P_{23}$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\bar{P}_{01}$	-0,10923	-0,10822	-0,06154	-0,06385
$P_{11}$	-0,02769	-0,01615	0,04538	0,07154

ния искомых свойств нитридов. Столь высокие значения корреляции модельных уравнений (1) — (9) свидетельствуют, по существу, о функциональной зависимости между электронным строением катионно-анионной подрешетки силицидов и нитридов и их физико-химическими и электрофизическими свойствами.

Для нитридов фосфора:

$$D (\text{г} \cdot \text{см}^{-3}) = 6,27S_1 - 502,4d_{23} + 17,1\bar{S}_1 + 1251,8\bar{p}_{11}^2 + 13,1; \quad (1)$$

$$T (^\circ\text{C}) = 96368,38d_{23} + 42823,99\bar{p}_{01} - 3514,54S_1 + 4118,1; \quad (2)$$

$$-\Delta H_{298}^0 (\text{ккал/моль}) = 5107,78S_3 + 537,51p_{01} + 175,72. \quad (3)$$

Для силицидов PЗЭ:

$$D (\text{г} \cdot \text{см}^{-3}) = -172,24d_{01} - 999,66d_{02} - 7,34\bar{d}_{11}^2 + 0,42E_i^2 + 98,49\bar{d}_{01}^2 - 209,0\bar{d}_{21}^2 - 0,48E_j + 8,0; \quad (4)$$

$$\theta_D, (K) = 5315,80d_{01} - 142783,44d_{03} + 71344,75\bar{d}_{12}^2 - 4079,85\bar{d}_{02} + 82,1; \quad (5)$$

$$\text{КТР} (10^{-6}, \text{град}^{-1}) = -11,47d_{01} + 419,29d_{13} - 1086,5\bar{d}_{13} + 1,2E_i^2 + 9,65; \quad (6)$$

$$\rho (\text{мк Ом} \cdot \text{см}) = 2282,79d_{02} - 12239,25d_{03} + 50760,79\bar{d}_{13} - 19896,94\bar{d}_{21}^2 - 9413,37\bar{d}_{01}^2 + 638,58d_{01} + 59,84E_j^2 - 442,26S_1 + 4509,95\bar{d}_{11}^2 + 166,92; \quad (7)$$

$$U (\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}) = 61,92d_{01} - 1604,68d_{03} + 1126,72\bar{d}_{01}^2 - 34,77\bar{d}_{01} - 34,98\bar{d}_{11}^2 + 23,7\bar{d}_{01}^2 - 0,66; \quad (8)$$

$$n \cdot 10^{22} (\text{см}^{-3}) = 494,84d_{02} + 2501,78d_{03} + 101,94S_3 - 6011,79\bar{d}_{22}^2 + 6,57, \quad (9)$$

где первое число в знаменателе соответствующего подуровня  $p, d$  отвечает значению соответствующего магнитного квантового числа, а второе — инвариантному (1), линейному (2) и квадратичному (3) изменению соответствующего подуровня. Горизонтальная черта над знаменателем подуровня  $\bar{s}, \bar{p}, \bar{d}$  относится к подрешетке аниона, т. е. азота или кремния, а значения подуровня без черты — к катионной подрешетке соответствующего нитрида или силицида.

Как показывают результаты расчета, найденные соотношения (1) — (3) позволяют удовлетворительно рассчитывать свойства соединений как класса нитридов (табл. 3), так и силицидов PЗЭ (табл. 4). Следовательно, они пригодны для расчета свойств данных классов соединений при высоких давлениях в силу инвариантного изменения заполнения электронных полос в нитридах и силицидах при различных степенях сжатия  $\sigma = 1,0 \div 1,45$ . Из анализа уравнений (4) — (9) отчетливо виден вклад соответствующих подуровней решеток редкоземельного катиона и аниона кремния в формирование плотности  $D$ , характеристической температуры Дебая, удельного сопротивления, коэффициента термического расширения, подвижности, концентрации носителей тока. При этом, как показывает анализ вклада параметров, свойства силицидов являются, по существу, функцией в основном электронного строения подрешетки редкоземельного элемента, что уже

Таблица 3. Сопоставление результатов расчета и литературных данных физико-химических свойств нитридов как функции их электронного строения

Нитрид	Плотность, г·см <sup>-3</sup>	Температура, °С	Энтальпия, ккал/моль
TiN	5,44/5,22	2950/2752	80,50/77,38
HfN <sub>куб.</sub>	13,39/13,00	3000/2934	88,00/87,00
WN	15,94/15,42	978 */1098	19,00/17,98
TaN <sub>куб.</sub>	14,36/14,20	3087/2716	64,00/60,69
GaN	6,10/6,04	1773/1582	24,90/24,48
AlN	3,27/3,11	2500/2667	76,47/74,78
Cu <sub>3</sub> N	6,12/6,04	300 */304	16,00/16,74
α—BN	2,29/2,38	3000/2444	60,70/59,31
β—BN	3,45/3,56	3123/2882	отс/59,49
P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> <sub>гекс</sub>	2,59/2,47	900 */1058	22/20,41 ***
P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> <sub>тетр</sub>	2,65/2,21	900 */900	25/23,73 ***
PN (σ = 1,0)	отс/1,40	2000 **/2826	15/19
P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (σ = 1,15)	отс/0,455	отс/2995	отс/7,39

Примечание. В числителе приводятся данные работы [17], в знаменателе — расчетные;

\* — температура разложения;

\*\* — температура диссоциации при P = 0,2 атм;

\*\*\* — в ккал/г·ат.

отмечалось ранее при прогнозировании свойств редкоземельных соединений с произвольным анионом [11].

Для расчета упругих констант использовались полуэмпирические соотношения (10) — (14), широко апробированные в исследованиях [12—14], которые позволили оценить значение коэффициента Грюнайзена γ, коэффициента сжимаемости K<sub>t</sub> и тем самым рассчитать при заданной степени сжимаемости по уравнению Мурнагана — Берча [15] величину давления (15):

$$\theta_D = VT_{пл}^{3/2} \cdot D^{3/2} \cdot \bar{A}, \quad (10)$$

$$KTP = 3,76 \cdot 10^{-2} / T_{пл}^{1,06}, \quad ^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$\theta_D = 125,340 / \sqrt{\bar{A} \cdot KTP \cdot V}, \quad (12)$$

$$\gamma = C_D - C_V / C_V \cdot KTP \cdot T, \quad (13)$$

$$K_t = KTP \cdot V / C_V \cdot \gamma, \quad (14)$$

$$P = {}^3/2 K_T^{-1} [\sigma^{7/2} - \sigma^{5/2}] \cdot \{1 - \varepsilon [\sigma^{2/2} - 1]\}, \quad (15)$$

где  $\bar{A}$  — среднеквадратичный атомный вес;  $T_{пл}$  — температура плавления;  $V$  — объем элементарной ячейки;  $C_D = C_V + T_p \cdot 10^{-3}$ ;  $C_D$  — расчетные данные, определяемые при заданном значении характеристической температуры Дебая;  $V$  — постоянная в формуле Минделманга, равная, согласно

Таблица 4. Сопоставление результатов моделирования физико-химических и электрофизических свойств для силицидов при различных степенях сжатия σ с литературными [17, 18] данными

Силицид	Степень сжатия	Плотность, г·см <sup>3</sup>	Температура Дебая, К	KTP · 10 <sup>6</sup> , град <sup>-1</sup>	Удельное сопротивление, Ом·см	Подвижность, см <sup>2</sup> /В·с	Концентрация, см <sup>-3</sup>
ScSi	1,0	3,36/3,35	572/573	9,5/9,7	30,0/29,7	10/9,97	2,0/2,2
YSi	1,0	4,53/4,54	493/451	8,0/8,9	51/65,3	4/3,2	3,0/2,6
LaSi <sub>2</sub>	1,0	5,10/5,03	430/450	8,0/7,9	350/351	0,4/0,4	4,2/4,1
PrSi <sub>2</sub>	1,0	5,51/4,92	408/422	11/10,5	126/119	1,1/1,7	4,8/4,3
Sm <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	1,0	6,78/6,67	287/307	12/11,8	225/267	0,8/0,9	3,3/3,5
NdSi	1,0	5,84/5,84	отс/319	отс/11,9	349/300	отс/0,7	отс/4,6
NdSi	1,45	отс/5,64	отс/487	отс/12,8	отс/375	отс/2,1	отс/4,3
Nd <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	1,0	6,30/6,35	отс/306	отс/8,4	отс/369	отс/2,1	отс/4,3
Nd <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	1,45	отс/5,16	отс/427	отс/10,7	отс/291	отс/1,2	отс/3,4

Примечание. В числителе приводятся литературные данные, в знаменателе — расчетные.

Таблица 5. Значения различных величин для силицидов РЗМ при разных степенях сжатия и сопоставление этих величин с данными [19]

Состав	Степень сжатия	Энергия связи, ккал/моль			Энергия атомизации	Степень		
		Si—Si N—N	Me—Me	Me—Si Me—N		ковалентности	металличности	ионности
LaSi <sub>2</sub>	1,0	88,94	52,26	11,7	252,9	0,35	0,21	0,44
Sm <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	1,0	78,60	72,99	70,25	221,8	0,35	0,33	0,32
Nd <sub>5</sub> Si	1,0	96,57	54,19	77,00	227,8	0,42	0,24	0,34
Nd <sub>5</sub> Si	1,45	125,18	42,64	60,00	227,8	0,55	0,19	0,26
BN	1,0	126,33	33,33	149,3	308,7	0,41	0,11	0,48/0,38— 0,26
AlN	1,0	111,07	72,19	84,44	267,7	0,41	0,27	0,32/0,40— 0,44

Примечание. В числителе приведены расчетные, в знаменателе — данные работы [19].

[14], для силицидов 199, а соединений типа нитридов — 149. Значение характеристической температуры Дебая, рассчитанное по формулам, находится в пределах 166—177 К для нитридов и 318—319 К для моносилицидов. Оценка значения давления по уравнению (15) для степени сжатия нитрида фосфора при  $\sigma = 1,15$  дает величину 80 ГПа, что близко к оценке давления при сжатии нитридов [7]. Величина давления при степени сжатия  $\sigma = 1,45$  силицидов оказывается равной 115 ГПа. При этом, как показывают результаты расчета (табл. 5), характеристическая температура Дебая, КТР и электрофизические свойства силицидов изменяются достаточно слабо при изменении давления на 115 ГПа. Расчетное значение плотности Nd<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при степени сжатия 1,45 понижается более чем на 1. Обнаруженное явление понижения плотности материала с увеличением давления является примечательным. Таким образом, на основании компьютерного моделирования впервые теоретически подтвержден факт уменьшения плотности вещества с давлением. Процесс понижения плотности вещества с давлением при слабом изменении электрофизических и упругих свойств свидетельствует о том, что при высоком давлении происходит процесс дефектообразования в силицидах.

При этом, как показано в [16], процесс дефектообразования можно квалифицировать для моносилицидов как миграцию дефектов Френкеля — Шоттки, а для силицидов РЗЭ Nd<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> — как процесс дефектообразования по Шоттки. Естественно, что такой процесс характеризуется изменением энергии связи Me—Me; Me—Si; Si—Si, что подтверждается расчетами (табл. 5). В исследуемом классе силицидов с изменением степени сжатия увеличивается степень ковалентности и практически не меняется степень металличности, что приводит в условиях высоких давлений к образованию чрезвычайно прочных материалов с малой величиной сжимаемости. Явление понижения плотности с увеличением давления наблюдается и для нитридов фосфора.

Как следует из результатов расчета свойств нитрида фосфора, с увеличением степени сжатия (табл. 3) нитрид фосфора типа P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> разлагается с образованием моонитрида фосфора и молекулярного азота, что приводит к уменьшению плотности нитрида фосфора P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> до значений плотности моонитрида фосфора 1,40 г · см<sup>-3</sup> (для сравнения значение плотности нитрида лития 1,28 г · см<sup>-3</sup>), а при степени сжатия 1,15 — к уменьшению значения плотности системы до 0,455 г · см<sup>-3</sup>, состоящей из моонитрида фосфора и молекулярного азота, что сравнимо со значениями плотности пеностекла и пемзы и составляет 0,2 ÷ 0,7 г · см<sup>-3</sup>. Такое состояние может быть названо пенонитридом фосфора.

Результаты расчетов показали, что состояние типа пенонитрида фосфора может оказаться при обычных давлениях достаточно устойчивым, так как энтальпия его образования при  $\sigma = 1,15$  оказывается равной — 7,42 ккал/моль, а температура плавления — 2993 °С. Устойчивость такого состояния при высоком давлении может быть объяснена с учетом влияния резонансного

накопления энергии в структурном ансамбле [15] пенонитрида фосфора, который представляет собой распределение частиц молекул, азота в мононитриде фосфора с радиусом частиц  $r_a$ . Так что геометрическая площадь таких включений  $\pi r_a^2$  будет выполнять роль плоских конденсаторов, последовательно соединенных между собой через какое-то расстояние  $X_a$  ( $a$  — структурный ансамбль). Тогда для какой-то доли поверхности пенонитрида  $\tau_a$ , способной нести электрические заряды, и относительном диэлектрическом коэффициенте  $\epsilon$  с учетом электронной постоянной  $\epsilon_0$  в системе СИ, имеем емкость единичного конденсатора

$$C_a = \frac{\epsilon_0 \epsilon \pi r_a^2 \tau_a}{X_a}. \quad (16)$$

Накопление энергии за счет энергии сжатия при образовании пенонитрида приводит к тому, что пластины конденсатора в виде цилиндра радиуса  $r_a$  заряжаются за счет части энергии поля электромагнитной волны, создавая ток смещения величиной  $i_a$  между пластинами, что приводит к созданию магнитного поля с напряженностью на расстоянии  $r_a$  от пластины:  $H = i_a / 2\pi \cdot r_a$ . При этом вся возникающая магнитная энергия  $\Phi$  тока  $i_a$  в объеме соответствующего цилиндра ансамбля "при магнитной восприимчивости  $\mu = 1$  будет равна

$$\Phi = \frac{L_a i_a^2}{2}, \quad (17)$$

откуда для значения индуктивности  $L_a$  получаем

$$L_a = \frac{\mu_0 X_a}{8\pi},$$

а для длины электромагнитной волны в вакууме, которой соответствует круговая частота  $\omega_a$ , имеем

$$\lambda_a = 2\pi C / \omega_a = 2\pi C \sqrt{L_a C_a} = \pi \sqrt{\frac{\epsilon \tau_a}{2}} r_a, \quad (18)$$

где  $C = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$  — скорость света в вакууме. Данное выражение аналогично выражению для объема цилиндрического резонатора СВЧ-волн [20], что позволяет рассматривать пенонитрид фосфора как источник резонансного поглощения (а в ряде случаев и излучения) СВЧ-волн.

При диаметре частиц  $2r_a = 0,2 \div 2,0$  мкм длина волны поглощения (излучения) пор пенонитрида соответствует 0,3—3 мкм, а интенсивность  $I(\omega_a)$  поглощения (излучения) СВЧ-волн (или излучение ИК-диапазона) описывается соотношением, известным в волновой механике [21]:

$$I(\omega_a) = \frac{64\pi^4 A \omega_a^4}{3h^3 c^3}, \quad (19)$$

где  $A$  — величина, учитывающая число атомов в начальном состоянии и коэффициент поля поглощения, которые по крайней мере не равны нулю. Таким образом, при высоких значениях частот поглощения интенсивность поглощения СВЧ-колебаний пенонитридом фосфора велика.

1. Бацанов С. В., Дерibas А. А., Кутолин С. А. Разложение неорганических веществ в условиях динамического сжатия // Неорган. материалы.— 1966.— 2, № 1.— С. 87—90.
2. Кутолин С. А. Исследование процессов получения, обработки и применения свойств некоторых классов чистых неорганических материалов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Томск, 1969.— 30 с.
3. Кутолин С. А., Храмцов Г. И., Остаповский Л. М. Электронное строение и физико-химические свойства элементарных полупроводников в условиях динамического сжатия // Электрон. техника.— Сер. Материалы.— 1968.— Вып. 4.— С. 66—78.
4. Kutolin S. A., Chamzow G. J., Ostapowsky L. M. Preprints 6th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids.— N. Y.: Wiley, 1968.— 851 p.
5. Кутолин С. А., Алиева З. Г., Алиев Ф. Г. Компьютерное моделирование влияния давления на физико-химические свойства тугоплавких соединений. Сообщ. 1. Влияние высоких давлений на физико-химические свойства халькогенидов редкоземельных элементов // Журн. физ. химии.— 1984.— 58, № 1.— С. 123—126.

6. Компьютерное моделирование влияния давления на физико-химические свойства тугоплавких соединений. Сообщ. II. Влияние высоких давлений на физико-химические свойства карбидов переходных металлов / С. А. Кутюлин, С. Н. Комарова, З. Г. Алиева, Ю. А. Фролов // Там же.— 1984.— 58, № 1.— С. 139—142.
7. Влияние сверхвысоких давлений на электронное строение и физико-химические свойства нитридов переходных металлов / С. А. Кутюлин, З. Г. Алиева, Ф. Г. Алиев, Е. Г. Смирнова // Там же.— 1983.— 57, № 10.— С. 2574—2577.
8. Компьютерное моделирование влияния давления на физико-химические свойства тугоплавких соединений. Сообщ. IV. Влияние давления на физико-химические свойства карбидов редкоземельных элементов / С. А. Кутюлин, Е. Г. Смирнова, Ф. Г. Алиева, Т. Ф. Шахгусейнов // Там же.— 1985.— 59, № 11.— С. 134—138.
9. Прогнозирование на ЭВМ физико-химических свойств окислов редкоземельных металлов / С. А. Кутюлин, В. И. Котюков, С. Н. Комарова, Е. Г. Смирнова // Там же.— 1980.— 54, № 1.— С. 35—39.
10. Кутюлин С. А., Чернобровкин Д. И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений.— М. : Metallurgia, 1981.— 378 с.
11. Кутюлин С. А., Котюков В. И. Прогнозирование на ЭВМ физико-химических свойств соединений редкоземельных элементов // Неорган. материалы.— 1979.— 15, № 1.— С. 96—99.
12. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под ред. В. П. Жукзе.— Л. : Наука, 1973.— 144 с.
13. Сирота Н. Н., Чижевская С. Н. Физика и физико-химический анализ.— М. : Госстройиздат, 1957.— 310 с.
14. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов.— Новосибирск : Наука, 1979.— 408 с.
15. Твердые тела под давлением.— М. : Мир, 1966.— 524 с.
16. Кутюлин С. А., Комарова С. П., Фролов Ю. А. Энергетика дефектообразования тугоплавких соединений // Журн. физ. химии.— 1982.— 56, № 4.— С. 996—999.
17. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения : Справочник.— М. : Metallurgia, 1976.— 560 с.
18. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды.— М. : Metallurgia, 1979.— 272 с.
19. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия.— М. : Высш. школа, 1976.— 304 с.
20. Сарбахер Ф., Эдсон В. Техника сверхвысоких частот.— М. : Радио, 1974.— 353 с.
21. Ландау Л. Д. Собрание трудов.— М. : Наука, 1969.— Т. 1.— 512 с.

Ин-т инж. ж-д транспорта, Новосибирск

Получено 02.04.85

УДК 539.26:548.554:53.092

Н. Н. БУРАГО, В. Д. СКУПОВ,  
Т. Н. СКУПОВА, Г. А. ЦЫПКИН

## О ПРИРОДЕ НЕОБРАТИМЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ГИДРОСТАТИЧЕСКИ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛАХ

В работе [1] сообщалось о наблюдении необратимых структурных изменений в монокристаллическом кремнии, подвергнутом воздействию гидростатическим давлением  $P \geq 0,5$  ГПа и  $t \geq 30$  мин. Было показано, что обработка гидростатическим давлением (ОГД) заметно снижает уровень остаточных напряжений в кристаллах и, в частности, обуславливает неконсервативное перемещение дислокаций. Установлено также, что процесс перестройки дефектов не ограничивается временем непосредственного воздействия давления, а продолжается и после его прекращения в течение нескольких месяцев. Релаксация таких структурных параметров, как период кристаллической решетки и изгиб атомных плоскостей, при комнатной температуре под давлением и после его снятия протекает немонокотонно с эффективной энергией активации менее 1 эВ. Было высказано предположение, что внешнее давление играет роль стартового механизма, инициирующего перестройку в подсистеме дефектов решетки, в результате которой плотность и распределение дефектов после обработки соответствуют состоянию кристалла, термодинамически более устойчивому к внешним воздействиям, в частности, к последующим термообработкам, чем состояние до ОГД. Дальнейшие исследования подтвердили эту точку зрения. Иллюстрацией сказанного могут служить результаты экспериментов, выполненных на партии промышленных кремниевых эпитаксиальных структур пленки КЕФ-1,3 толщиной 12 мкм, выращенные газотранспортным хлоридным методом на подложках ЭКЭС-0,01.