

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

546.26-126:539.893

УСТОЙЧИВОСТЬ АЛМАЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. Ф. Гончаров

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	317
2. Фазовые диаграммы углерода и его ближайших аналогов — Si, Ge, Sn	318
3. Динамика решетки тетраэдрических кристаллов	322
4. «Что произойдет с алмазом при мегабарных давлениях?»	328
Список литературы	330

1. ВВЕДЕНИЕ

Алмаз — типичный представитель класса тетраэдрических ковалентных кристаллов. Кристаллическая структура алмаза представляет собой ажурную вязь координационных тетраэдров (рис. 1, *a*) и является малоэффективной с точки зрения плотности заполнения пространства *). Это обстоятельство предопределяет нестабильность алмазных структур (α) при высоких давлениях по отношению к структурам с более плотной упаковкой, что

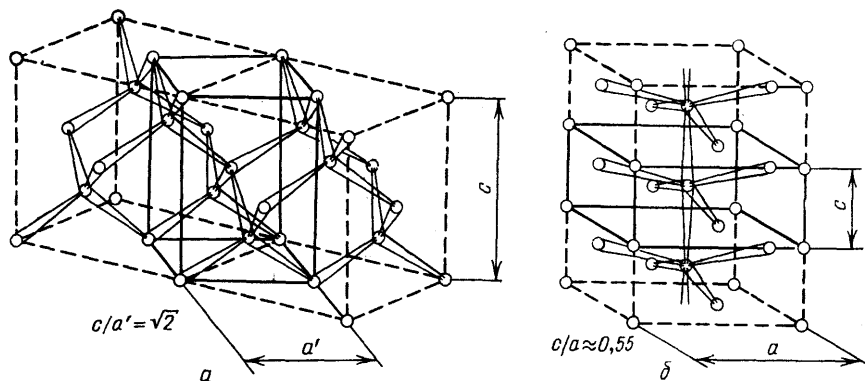


Рис. 1. Связь между элементарными ячейками алмаза (*a*) и белого олова (*b*). Тетрагональная ячейка — прообраз элементарной ячейки белого олова — выделена на рис. *a* сплошными линиями

и имеет место для всех изученных структурных аналогов алмаза. В частности, ближайшие аналоги алмаза — кремний (Si) и германий (Ge) — переходят в структуру белого олова (β -Sn или просто β) при сравнительно низких давлениях (~ 100 кбар **)). При фазовом $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении происходит нарушение тетраэдрической координации атомов, обусловленной sp^3 -гибри-

*) Плотность заполнения пространства при представлении структуры алмаза в виде соответствующей системы шариков составляет 34%, в то время как плотность той же системы шариков, уложенных плотнейшим образом, — 74%.

**) 1 бар = 10^5 Н/м² \approx 0,987 атм \approx 1,020 кгс/см².

дизацией валентных орбиталей, и возникновение плотной металлической фазы с шестерной координацией (рис. 1, б). Любопытно, что несмотря на увеличение межатомных расстояний между ближайшими соседями в металлической фазе β на 9%, она оказывается на 20% более плотной, чем α -фаза за счет увеличения координационного числа.

Что же касается атомарного углерода, то здесь ситуация остается во многом невыясненной из-за отсутствия надежных экспериментальных данных в области высоких давлений и температур. В связи с этим основой для построения фазовой диаграммы углерода долгое время являлись различного рода соображения подобия.

Начало новому пониманию проблемы фазовой диаграммы углерода при сверхвысоких давлениях положила теоретическая работа Уина и Коэна¹, в которой утверждается, что алмазная фаза является наиболее компактной по сравнению со всеми мыслимыми металлическими структурами до давления ~23 Мбар. Если это действительно так, то алмаз оказывается не типичным, а исключительным членом семейства тетраэдрических ковалентных кристаллов, отличающихся от своих аналогов уникальной стабильностью кристаллической решетки.

Ниже мы рассмотрим доступную экспериментальную и теоретическую информацию, имеющую отношение к проблеме устойчивости алмазной структуры углерода. Для сравнения будут также приведены данные о его ближайших аналогах (в основном Si и Ge).

2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ УГЛЕРОДА И ЕГО БЛИЖАЙШИХ АНАЛОГОВ — Si, Ge, Sn

Фазовые диаграммы Si, Ge, Sn в области стабильности α -фазы и ее ближайшей окрестности изучены достаточно подробно²⁻²⁶ (рис. 2). Как видно

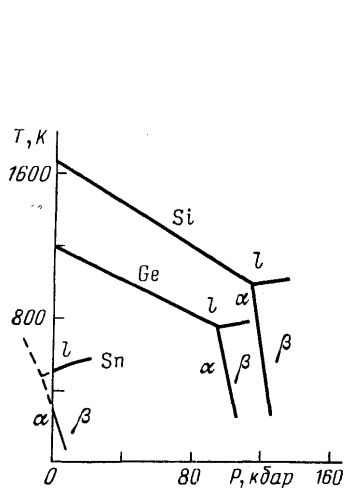


Рис. 2. Фазовые диаграммы Si, Ge, Sn.

α , β , l — области стабильности алмазной фазы, фазы белого олова и металлической жидкости соответственно

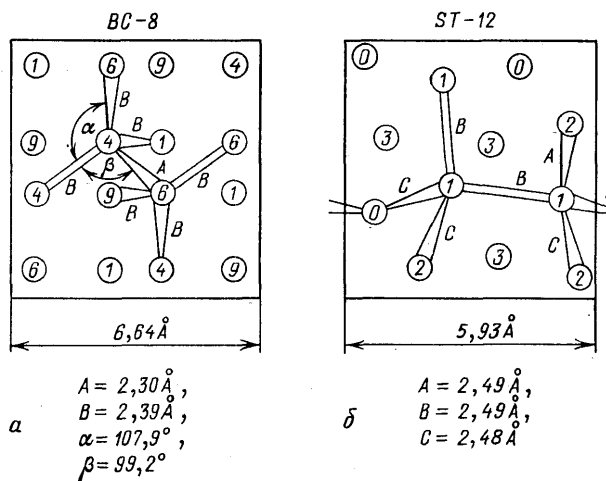


Рис. 3. Проекция элементарных ячеек структур Si III (а) и Ge III (б) на плоскость x, y ²⁵.

Цифра внутри каждого атома соответствует его координате z (в долях от постоянной решетки, умноженных на 10 в случае а и на 4 в случае б)

из рисунка, P — T -диаграммы Si, Ge и Sn в общем подобны и характеризуются существованием трех фаз: вышеопределенных α и β , а также металлической жидкости (l). Кривая плавления*) фазы α всюду имеет отрицательный наклон, и, следовательно, жидкость является более плотной фазой по сравне-

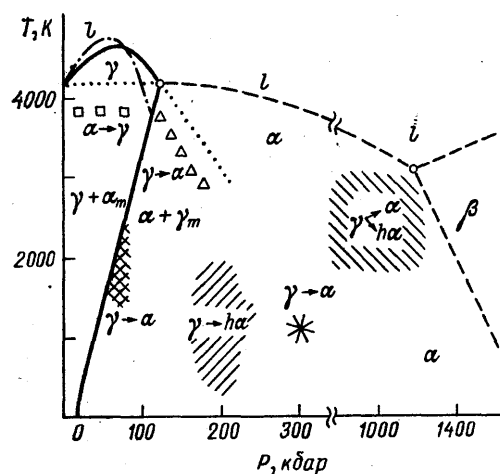
*) Для олова эта часть фазовой диаграммы находится при «отрицательных» давлениях.

нию с «открытой» структурой α -фазы. При высоких давлениях Si и Ge переходят в металлическую твердую β -фазу. Аналогичный переход в Sn происходит при атмосферном давлении и $T = 286$ К. Кривые фазового равновесия $\alpha - l$ и $\alpha - \beta$ пересекаются в тройной точке фазового равновесия α -, β -, l -фаз, которая дает начало кривой плавления β -фазы, имеющей положительный наклон.

Помимо вышеперечисленных α -, β - и l -фаз, у Si и Ge были обнаружены еще несколько модификаций, по-видимому, не имеющих области стабильности на равновесной $P - T$ -диаграмме, но существующих в атмосферных условиях. При снижении давления β -фазы Si и Ge превращаются Si III и GeIII (рис. 3), структура которых была определена как объемноцентрированная кубическая с $Z = 16$ (BC-8) и тетрагональная с $Z = 12$ (ST-12) соответственно^{11,24,25}. Фазы со структурами BC-8 и ST-12 имеют слегка искаженную тетраэдрическую координацию атомов и являются приблизительно на 10% более плотными, чем соответствующие α -фазы. После воздействия давления

Рис. 4. Фазовая диаграмма атомарного углерода^{29,30}.

Обозначения: α , γ , β , l — области стабильности алмазной, графитовой, металлической и жидкой фаз, α_m и γ_m — метастабильные алмазная и графитовая фазы; l — предполагаемые кривые плавления фаз γ_m и α_m (пояснения в тексте); 2 — кривая плавления графита по данным 38; 3 — предполагаемые границы между фазами α , β , l ; 4 — границы между фазами α , γ , l ; 5 — область промышленного каталитического синтеза алмаза; 6 — область образования гексагонального алмаза из графита в статических экспериментах^{40,41}; 7 — образование алмазной фазы в динамических экспериментах⁴⁵; 8 — область образования алмазных фаз в динамических экспериментах⁵⁰. Обратите внимание на разрыв и смену масштаба по оси P .



110—130 кбар при охлаждении сухим льдом образуется Ge IV²⁶, являющийся структурным аналогом Si III. При комнатной температуре Ge IV постепенно превращается в Ge III. Si III и Ge III являются стабильными до температур ~120—150 °C, а при воздействии температур 200—600 °C переходят соответственно в гексагональную ($h\alpha$) и кубическую (α) алмазные фазы^{11,24}. Гексагональная алмазная фаза $h\alpha$ имеет ту же плотность и характеризуется такой же, как и кубический алмаз, координацией ближайших соседей, но отличается от него координацией вторых соседей.

Недавно к вышеперечисленным фазам добавлен еще так называемый allo-Ge с орторомбической решеткой, получаемый в результате химических процессов²⁷. Соответственно этому в²⁸ был предложен целый класс квазидвумерных структур для кристаллических соединений IV группы. Для Si рассчитанная плотность такой структуры оказывается на 1,3% меньше, чем плотность алмазной фазы.

Имеющиеся данные о фазовой диаграмме углерода подробно изложены в обзорах^{29,30}. Поэтому ниже мы кратко опишем основные полученные результаты, уделяя основное внимание сведениям, касающимся возможного превращения алмаза в более плотную модификацию.

На рис. 4 приведена одна из последних версий фазовой диаграммы углерода, предложенная Банди²⁹ на основании различного рода аналогий и имеющихся немногочисленных экспериментальных данных. Наиболее резким отличием фазовой диаграммы углерода от соответствующих диаграмм Si и Ge является существование фазы графита (γ) — квазидвумерной кристаллической модификации углерода*). Линия равновесия между α - и γ -фазами

*) Для Si и Ge γ -фаза находится при «отрицательных» давлениях^{3, 31}.

выяснена очень хорошо как экспериментально^{32,33}, так и из термодинамических расчетов^{34–36}. Вблизи этой линии находится область промышленного каталитического синтеза алмаза из графита (заштрихована на рис. 4). Кривая плавления графита исследовалась экспериментально различными методами Банди³⁷, а также Фатеевой и Верещагиным³⁸. Эта кривая имеет максимум при давлении ~70 кбар и заканчивается в тройной точке фазового равновесия α -, γ - и I -фаз^{32,33,36–39}. Плавление алмазной фазы углерода при давлениях несколько выше тройной точки как будто наблюдалось Банди³⁹, однако эти данные имеют качественный характер и из них нельзя получить даже знак начального коэффициента наклона кривой плавления алмаза. Особый интерес представляют полученные Банди³⁹ данные о прямых переходах из графита в алмаз (треугольники на рис. 4) и алмаза в графит (квадраты на рис. 4). Соответствующие этим результатам линии интерпретировались как границы абсолютной неустойчивости γ - и α -фаз соответственно. Согласно³⁹, механизм этих быстрых $\gamma \rightarrow \alpha$ - и $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращений включает псевдоплавление метастабильной фазы, а затем кристаллизацию в стабильную для данной точки P — T -диаграммы фазу. Поэтому данные о псевдоплавлении фазы α (графитизации алмаза) дают некоторое представление о ходе кривой плавления алмазной фазы при давлениях выше тройной точки. Из них можно предположительно сделать вывод о практически нулевом начальном коэффициенте наклона кривой плавления алмаза.

При давлениях ~200 кбар и температурах от комнатной до 2000 °С (см. рис. 4) метастабильная в этой области P — T -диаграммы фаза графита, по данным^{40,41}, переходит в новую форму углерода. Нагревание до 1000 °С и выше позволяет сохранить ее после снятия давления. Рентгеноструктурные исследования показали⁴¹, что новая фаза углерода является гексагональным алмазом (лонсдейлит). Эта фаза, как и в случае Si^{24} и BN^{42} , вероятнее всего является метастабильной модификацией и не имеет места на равновесной P — T -диаграмме.

Алмазные фазы α и $h\alpha$ углерода могут быть получены также в результате динамических экспериментов и, кроме того, были найдены в метеоритах⁴³. Из рассмотрения обширной литературы, посвященной динамическим экспериментам с графитом^{44–52}, следует, что их результаты чрезвычайно сильно зависят от условий проведения эксперимента, таких, как начальные плотность и температура образца, его структура и ориентация, материал, из которого сделан ударник, параметры температурной закалки при разгрузке и др. Поэтому многие полученные результаты не могут интерпретироваться однозначно, что и порождает различные спекулятивные варианты фазовой диаграммы углерода при сверхвысоких давлениях и температурах. Первоначально фазовая диаграмма углерода в области давлений, превышающих 100 кбар, строилась с учетом результатов динамических экспериментов Алдера и Кристиана⁴⁴, которые сообщили об открытии при давлениях выше 500 кбар новой, на 15% более плотной, чем алмаз, фазы углерода, предположительно металлической жидкости. Поскольку при нарушении тетраэдрической координации атомов у ближайших структурных аналогов алмаза наблюдается очень близкий по величине скачок объема, авторы^{2, 3, 9} предложили фазовую диаграмму алмаза, аналогичную известным фазовым диаграммам Si, Ge, InSb и других соединений A^3B^5 со структурой цинковой обманки. В соответствии с этим Банди³⁹ интерпретировал данные динамических экспериментов с графитом разной начальной плотности⁴⁴ как наблюдение за плавлением α -фазы углерода и предположил существование при давлениях выше 600 кбар твердой металлической «фазы III» — аналога фаз высокого давления Ge и InSb *). Автору настоящего обзора не совсем ясно, как была получена оценка давления I (α) \rightarrow III-превращения. Однако анало-

*) В результате работ Джемисона^{10, 53} выяснилось, что «фаза III» имеет тетрагональную решетку типа β -Sn.

гичная величина критического давления перехода (~ 650 кбар) получается в предположении, что приведенное давление перехода P_c/K , где K — модуль объемной упругости, постоянно для всех кристаллов, испытывающих $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение при высоких давлениях. Тройная точка фазового равновесия фаз α , l и «фазы III» в этой первой, предложенной Банди фазовой диаграмме углерода оказывалась расположенной при $P \approx 650$ кбар, $T \approx 1200$ К. Джейраман и др.² предложили расположить тройную точку при $P \approx 600$ кбар и $T \approx 2700$ К, поскольку коэффициент наклона кривой плавления фазы α в варианте Банди представляется слишком большим (-6 К/кбар) и не коррелирует с аналогичными коэффициентами других веществ. При этом обсуждаемый выше скачок объема в эксперименте Алдера и Кристиана⁴⁴ интерпретировался как $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение.

Вскоре был проведен целый ряд повторных динамических экспериментов с графитом^{46–48,62}, которые показали ошибочность результатов многократно цитируемой работы Алдера и Кристиана, относящихся к возникновению металлического состояния углерода. В связи с этим предполагаемое превращение алмаза в более плотную металлическую фазу отодвинулось в сторону больших давлений.

Джемисон⁵³ получил эмпирическое соотношение $P_c \Delta V = \Delta E/2$, связывающее параметры переходов полупроводниковых соединений A^4 и A^3B^5 в металлическое состояние с шириной их запрещенной зоны. В этой работе, по-видимому, впервые отмечалось, что углерод выпадает из общего ряда, и было дано этому качественное объяснение (отсутствие р-электронов в ионном остове). Мюсгрейв⁵⁴ вывел аналогичные оценочные соотношения, исходя из того, что главным движущим механизмом $\alpha \rightarrow \beta$ -превращений является дестабилизация электронной конфигурации в алмазной структуре. Соответствующие оценки для давления перехода углерода в металлическое состояние находятся в диапазоне от 1 до 4 Мбар. Аналогичные результаты дал и более подробный полуэмпирический расчет зонной структуры деформированной алмазной решетки методом атомных орбиталей (LКАО)⁵⁵. Последняя работа была инициирована сообщением о наблюдении фазового перехода алмаз — металл при статических давлениях ~ 1 Мбар в аппарате с наковальнями из карбонадо^{56,57}.

Ван-Вехтен⁵⁸, используя информацию об электронной структуре тетраэдрически координированных полупроводников типа A^4 и A^3B^6 , рассчитал их фазовые диаграммы в прекрасном согласии с экспериментом, предполагая, что твердые металлические фазы этих соединений имеют структуру белого олова. Результаты расчета фазовой диаграммы углерода, являющегося по существу более сложным вариантом применения гипотезы подобия с использованием таких данных о рассматриваемых соединениях, как ионность, температура плавления при нулевом давлении, электронная зонная структура и т. д., приведены на рис. 5, а. Фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta$ предсказывается при давлении $\sim 1,7$ Мбар, а тройная точка равновесия α -, β -, l -фаз в окрестности 1,2 Мбар, 3000 К. Положение этой точки было взято Банди²⁹ для построения второго варианта фазовой диаграммы углерода (см. рис. 4).

Гровер⁵⁹ предпринял попытку рассчитать фазовую диаграмму углерода путем согласования феноменологических моделей уравнений состояния различных фаз углерода с имеющимися данными ультразвуковых и динамических экспериментов. Наилучшим в этом смысле оказался вариант фазовой диаграммы, представленный на рис. 5, б. По Гроверу, алмаз не плавится вообще и при высоких давлениях и температурах превращается непосредственно в металлическую структуру β , которая, в свою очередь, плавится при еще более высоких температурах. При комнатной температуре $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение предсказывается при давлении ~ 2 Мбар.

Все вышеперечисленные исследования фазовой диаграммы углерода при высоких давлениях существенно основывались на гипотезе существова-

ния универсальной фазовой диаграммы для тетраэдрических соединений A^4 и A^3B^5 (гипотеза подобия). Однако результаты появившихся преимущественно в последние годы динамических и статических экспериментов при сверхвысоких давлениях ставят под сомнение плодотворность такого подхода. Результаты последних известных автору динамических экспериментов с графитом в диапазоне 0,8–1,4 Мбар⁵² свидетельствуют о том, что алмазная фаза остается твердой в этом диапазоне давлений (см. рис. 5). Поскольку при максимальном давлении температура образца достигает 5500 °K, это означает, что, в отличие от своих аналогов, алмаз имеет кривую плавления

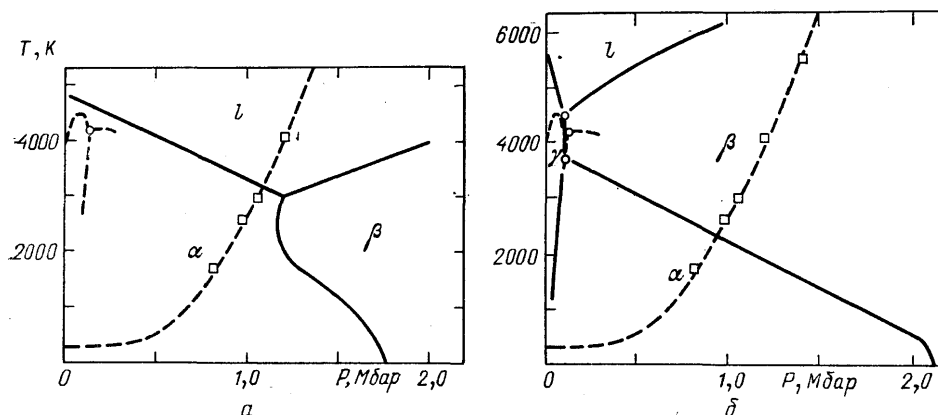


Рис. 5. Расчеты фазовой диаграммы углерода.

a — По данным 58, *б* — По данным 59. Штриховые линии соответствуют экспериментальным данным (см. рис. 4). Штриховая линия и знаки на ней соответствуют данным ударных экспериментов 52. Обозначения фаз — как на рис. 4

с положительным наклоном. При ударном сжатии алмаза⁶⁰ не зарегистрировано никаких аномалий вплоть до 5 Мбар, что существенно превышает все вышеприведенные оценки для давления $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Стабильность алмазной структуры углерода при сверхвысоких давлениях подтверждает также весь опыт работы с алмазными наковальнями в мегабарном диапазоне давлений^{61–67}. Максимально достигнутое давление в аппарате с алмазными наковальнями составляет ~2,75 Мбар⁶², и эта величина может рассматриваться как нижний предел экспериментального критического давления перехода алмаз — металл. Таким образом, тетраэдрическая конфигурация атомов углерода оказывается чрезвычайно устойчивой. Этот факт не может быть объяснен в рамках описанных выше полуэмпирических подходов, основанных на соображениях подобия.

3. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Динамика решетки и ее стабильность тесно связаны между собой. Поэтому для проверки основного вывода предыдущего раздела представляется целесообразным провести сравнительный анализ колебательных свойств α -фаз C, Si и Ge, тем более что они очень хорошо изучены. Динамика решетки тетраэдрических соединений многие годы являлась объектом пристального внимания. Эволюция взглядов по этому вопросу подробно описана в^{68–74}. Большинство теоретических моделей носило полуэмпирический характер^{68–73}, однако в последнее время были успешно продемонстрированы возможности расчетов из первых принципов^{74–80}.

Ключом к пониманию особенностей динамики тетраэдрических кристаллов со структурой алмаза является то обстоятельство, что алмазная решетка с исключительно центральными ближкодействующими взаимодействиями а priori является неустойчивой, поскольку не оказывает сопротивления сдвиговым искажениям в плоскости (110), соответствующим поперечным

акустическим модам края зоны Бриллюэна в точках X и L (ТА (X) и ТА (L)), а также длинноволновой акустической ТА1-моды (направление распространения — $[110]$, поляризация — $[\bar{1}\bar{1}0]$), связанной с упругой постоянной $(C_{11} - C_{12})/2$. Заметим, что соответствующая последней макроскопическая деформация (ϵ , ϵ , -2ϵ) как раз переводит алмазную решетку в решетку белого олова⁸¹.

На рис. 6 схематически изображены смещения атомов, соответствующие фоновым модам в центре зоны Бриллюэна (Γ) и в точке X, а также деформации, связанной с упругой постоянной $(C_{11} - C_{12})/2$. Как видно из рисунка, в ТА1- и ТА (X)-модах в основном происходит изгиб связей, в гораздо меньшей степени — растяжение и совсем отсутствует их сжатие. В связи с этим

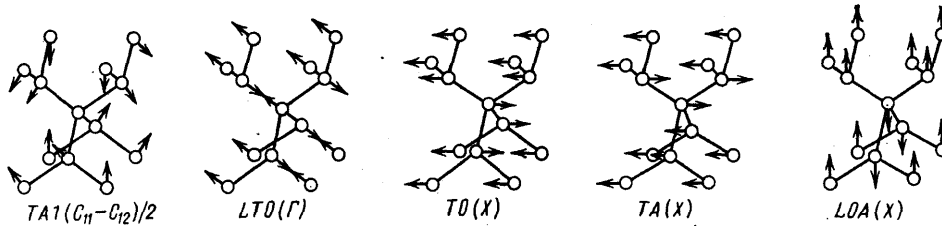


Рис. 6. Смещения атомов для мод точек Γ и X зоны Бриллюэна.

ТА1 - длинноволновая акустическая мода (пояснения в тексте): $LTO(\Gamma) = LO(\Gamma) + TO(\Gamma)$; $LOA(X) = LO(X) + LA(X)$

стабильность алмазной решетки по отношению к ТА (X)- и ТА1-модам обеспечивается благодаря нецентральному взаимодействию существенно ковалентного характера, связанным с концентрацией валентных зарядов на связях^{69,72,74,78}.

В поперечных и продольных оптических (ТО и LO) и продольных акустических (LA) модах, в отличие от ТА-мод, в первую очередь происходит сжатие и растяжение жестких связей между ближайшими соседями, в то время как изгиб связей играет здесь второстепенную роль^{74,77}.

Из вышесказанного следует, что по величине частот ТА-мод (по отношению к частотам ТО-, LO- и LA-мод) можно судить о том, насколько значительны нецентральные взаимодействия в кристалле, а следовательно, и о стабильности его решетки. Чем выше частоты этих мод (скорости звука для ТА1-мод), тем сильнее сопротивление решетки сдвигу и тем она стабильнее.

Важным свойством поперечных акустических мод в тетраэдрических кристаллах является то, что они, как правило, имеют отрицательные параметры Грюнайзена (как будет видно из дальнейшего, исключениями являются алмаз и, вероятно, боразон) $\gamma = -d \ln v / d \ln V$, что с определенностью указывает на приближающуюся неустойчивость решетки по отношению к сдвиговым деформациям в плоскости (110). Как было показано в⁷⁴, смягчение ТА (X)- и ТА1-мод является следствием того, что стабилизирующие нецентральные взаимодействия становятся все менее существенными при уменьшении объема (увеличении давления).

На рис. 7 представлены фоновые дисперсионные кривые алмаза, Si и Ge в направлениях $[100]$ и $[111]$, полученные методом неупругого рассеяния нейтронов. Дисперсионные ветви кремния и германия обладают упомянутой выше характерной особенностью, свойственной почти всем (кроме алмаза) изученным тетраэдрическим соединениям: наличием низкочастотных поперечных акустических мод, заметно выполаживающихся вдали от центра зоны Бриллюэна. Как показывают измерения методом КРС при высоких давлениях, на краю зоны Бриллюэна (точки X, L и др.) эти моды имеют отрицательные параметры Грюнайзена^{13,82,83}, которые обычно связывают с неустойчивостью кристаллической решетки. Поэтому в работе⁸² была даже предложена эмпирическая линейная зависимость (рис. 8) между давлением перехода в металлическое состояние и параметром Грюнайзена ТА (X)-моды.

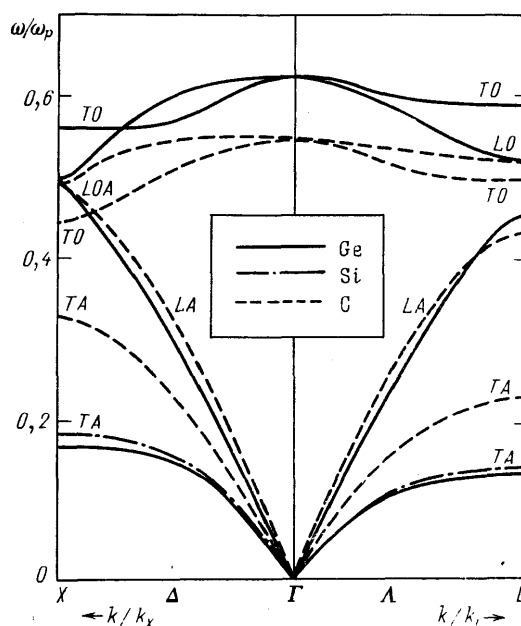


Рис. 7. Фононные дисперсионные кривые C (алмаза), Si и Ge для [100] (Δ)-и [111] (Λ)-направлений.

Энергии фононов нормированы на плазменную частоту. (Числа на оси ординат должны быть разделены на $\sqrt{2}$.) Обозначения фононов такие же, как на рис. 6. Для Si и Ge кривые почти полностью идентичны, поэтому кривые для Si указаны только там, где они заметно отклоняются от соответствующих кривых для Ge.

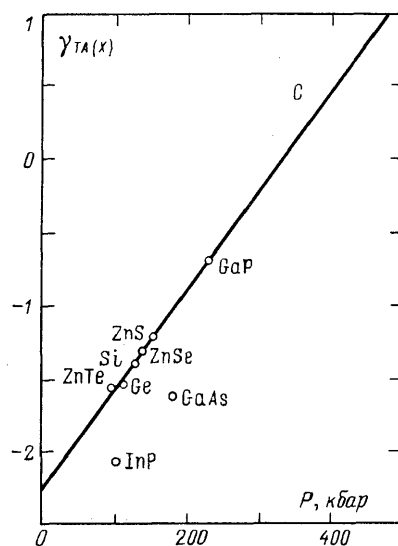


Рис. 8. Связь между параметрами Грюнайзена TA (X)-мод и давлением перехода в металлическое состояние для различных тетраэдрических соединений ^{62,83}.

Для алмаза $\gamma_{TA(X)} = 0,4 \pm 0,9$ ⁸⁹

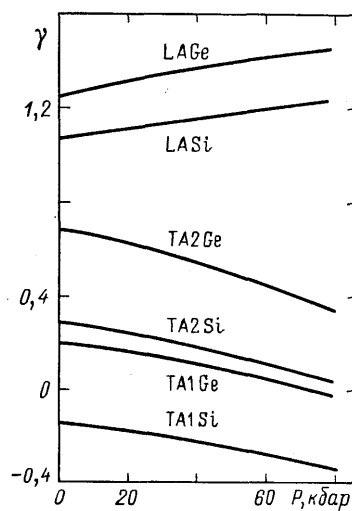


Рис. 9. Зависимости модовых параметров Грюнайзена длинноволновых акустических мод Si и Ge от давления ⁸⁴.

TA1 и TA2 — поперечные акустические моды, связанные с упругими постоянными $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} соответственно; LA — продольная акустическая мода, связанная с упругой постоянной C_{11} .

В пределе длинных волн коэффициенты наклона дисперсионных кривых акустических фононов определяют величины скоростей распространения звука в кристалле. Измерения времен пробега ультразвуковых волн в Si и Ge при различных гидростатических давлениях⁸⁴ показали уменьшение скоростей распространения поперечных акустических волн, связанных с упругими силовыми постоянными $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} , при приближении к точке $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. При этом скорости распространения продольных волн увеличивались. На рис. 9 приведены зависимости от давления микроскопических параметров Грюнайзена соответствующих мод, иллюстрирующие выше-сказанное. Здесь следует обратить внимание на специфическое поведение

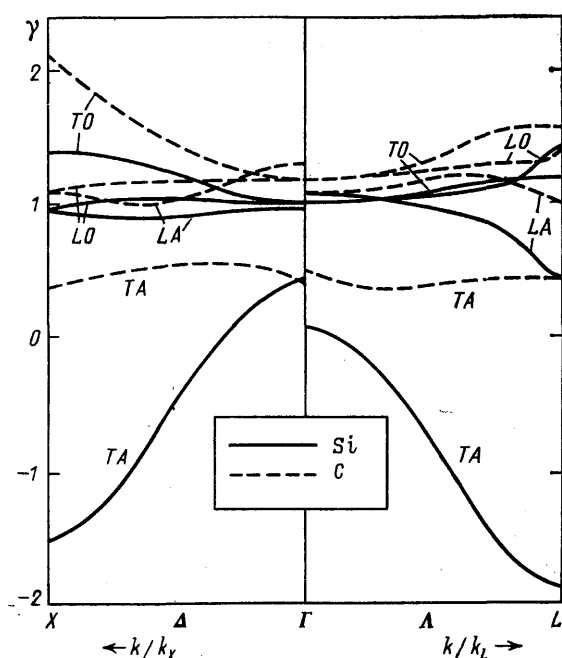


Рис. 10. Параметры Грюнайзена алмаза⁸⁹ и кремния⁹⁰, рассчитанные для направлений [100] (Δ) и [111] (Λ)

модовых параметров Грюнайзена TA1-мод Si и Ge, свидетельствующее об уменьшении жесткости их кристаллической решетки по мере приближения к точке фазового перехода.

Сопоставление данных о фононных модах Si, Ge и C (см. рис. 7) показывает, что углерод выпадает из общего ряда (свойства бинарных соединений со структурой цинковой обманки аналогичны приведенным данным для Si и Ge). Алмаз не проявляет характерного для тетраэдрических соединений выполаживания TA-ветвей вдали от центра зоны Бриллюэна; частоты соответствующих фононов (нормированные на плазменную частоту) значительно выше. Наклон начального участка TA-ветвей вблизи точки Г (в относительных единицах) у алмаза также значительно больше. Имеется также ряд отличий для высоколежащих фононных ветвей (см. рис. 7). Прежде всего обращает на себя внимание другой порядок фононных ветвей в точках X и L (в алмазе LO-мода выше TO-моды, а в Si и Ge — наоборот). Кроме того, имеются данные^{78,85-87} о том, что абсолютный максимум дисперсионных ветвей алмаза расположен в направлении [100] при $k \approx 1/3 k_X$ (k_X — волновой вектор точки X края зоны Бриллюэна) в то время как для Si и Ge абсолютным максимумом является точка Г. Все эти факты свидетельствуют о том, что нецентральные взаимодействия (см. выше) в алмазе играют существенно большую роль, чем в Si и Ge. Поэтому алмаз по-особому ведет себя и при

воздействию внешних возмущений. Измерения упругих свойств⁸⁸, а также спектров КРС под давлением⁸⁹ показывают, что алмаз имеет положительные параметры Грюнайзена для всех фоновых ветвей (рис. 10) и, вследствие этого, положительный коэффициент линейного расширения во всей измеренной области температур (рис. 11).

На рис. 10 и 11 для сравнения приведены также данные для Si и Ge, демонстрирующие типичную картину для тетраэдрических полупроводников с отрицательными параметрами Грюнайзена поперечных акустических мод и отрицательными коэффициентами линейного расширения при низких

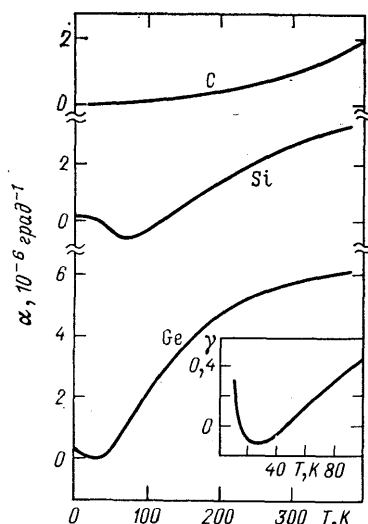


Рис. 11. Коэффициент линейного расширения α (алмаза), Si и Ge как функция температуры⁹¹.

На вставке приведена зависимость от температуры параметра Грюнайзена γ германия

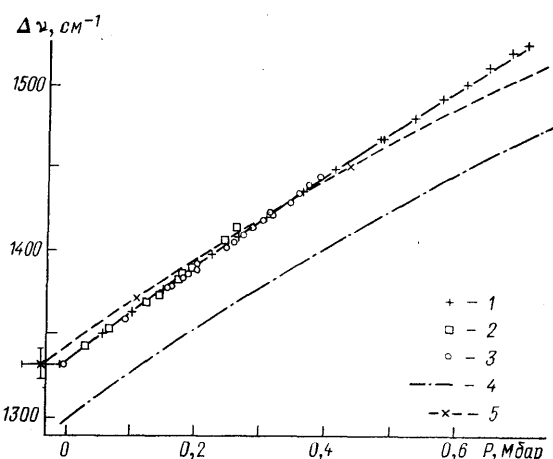


Рис. 12. Зависимость частоты максимума полосы КРС первого порядка алмаза в зависимости от давления.

Данные экспериментальных работ: 1 — 61, 2 — 65, 3 — 66; теоретические расчеты: 4 — 80, 5 — 66

температурах. Подчеркнем, что положительные параметры Грюнайзена всех фоновых мод алмаза свидетельствуют о стабильности его решетки в области умеренных давлений. Однако для того, чтобы получить информацию о стабильности алмаза при сверхвысоких давлениях, необходимо проследить за изменением параметров Грюнайзена (см., например, рис. 9) при повышении давления. Совсем недавно⁶⁴ удалось исследовать поведение модового параметра Грюнайзена оптической моды центра зоны Бриллюэна. Для этого исследовались спектры КРС первого порядка в алмазе (см. также^{65,66}). Эксперименты проводились в ячейке с алмазными наковальнями, причем образцы алмаза находились в квазигидростатических условиях в среде сжатого ксенона. На рис. 12 представлены результаты определения спектрального положения максимума полосы первого порядка алмаза в зависимости от давления. На этом же рисунке для сравнения приведены данные экспериментальных работ^{65,66}, а также фрагменты теоретических кривых, рассчитанных в диапазоне 0—600 ГПа^{66,80}.

Сопоставим имеющиеся экспериментальные данные о КРС первого порядка в C (алмаз), Si и Ge^{13,83}. Ввиду малости относительного сдвига частоты $\Delta\nu/\nu_0$ в исследованном диапазоне давлений зависимость $P(\nu)$ можно представить в виде разложения

$$\frac{P}{K_0} = A_1 \frac{\Delta\nu}{\nu_0} + A_2 \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right)^2, \quad (1)$$

где P — давление, K_0 — модуль объемной упругости при $P = 0$, ν и ν_0 — текущее и начальное значения частот оптических фононов, $\Delta\nu = \nu - \nu_0$.

Экспериментальные данные^{64,13,83} аппроксимируются выражением (1) при следующих значениях коэффициентов:

$$\begin{aligned} \text{C: } & A_1 = 1,000 \pm 0,003, & A_2 = 1,02 \pm 0,05, \\ \text{Si: } & A_1 = 1,00 \pm 0,03, & A_2 = 2,31 \pm 0,33, \\ \text{Ge: } & A_1 = 0,95 \pm 0,03, & A_2 = 2,09 \pm 0,33. \end{aligned} \quad (2)$$

Из найденных таким образом значений A_1 (отметим, что $A_1 = (v_0/K_0) (\partial P/\partial v)_{v_0} = 1/\gamma_0$) непосредственно вычисляются модовые параметры Грюнайзена, значения которых приведены в табл. I. Для алмаза найденное значение

Таблица I

Модули объемной упругости, модовые параметры Грюнайзена и их производные по давлению для С (алмаз), Si и Ge

	P_c	K_0	$(\partial K/\partial P)_0$	γ_0	$(\partial \gamma/\partial P)_0$
C	$> 2750^a$	4420 г	$4 \pm 0,7^r$	$1,000 \pm 0,003^e$	$2,2 \pm 1,6^e$
Si	125 б	970,8 д	4,16 д	$1,00 \pm 0,03^*$	$-1,5 \pm 0,6^*$
Ge	110 в	724,3 д	4,35 д	$1,05 \pm 0,03^*$	$-1,9 \pm 1,0^*$

P_c — давление перехода в структуру типа β -Sn, кбар; K_0 — кбар, $(\partial \gamma/\partial P)_0$ — 10^{-4} кбар $^{-1}$; а-е — по данным^{62, 13, 83, 88, 94, 64} соответственно; * — рассчитано из экспериментальных данных^{13, 83}, представленных в виде (1).

$\gamma_0 = 1 \pm 0,003$ находится в превосходном согласии с данными работ^{65,66,92,93}. Для Si и Ge полученные в⁶⁴ значения несколько отличаются от приведенных в оригинальных работах⁸³, что, вероятно, связано с различным видом аппроксимирующих функций, применяемых в⁶⁴ и^{13,83}.

Коэффициент A_2 в выражении (1) позволяет определить начальную производную параметра Грюнайзена по давлению $(\partial \gamma/\partial P)_0$. Действительно, поскольку

$$A_2 = \frac{v_0^2}{2K_0} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{v_0} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_0 A_1^2 - K_0 \left(\frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_0 A_1^3 - A_1 \right], \quad (3)$$

имеем $(\partial \gamma/\partial P)_0 = (1/K_0) [(\partial K/\partial P)_0 \gamma_0 - \gamma_0^2 - 2A_2 \gamma_0^3]$.

Подставляя в (3) известные значения $(\partial K/\partial P)_0$ и K_0 , получим, что для алмаза начальный наклон зависимости $\gamma(P)$ положителен (см. и¹⁰⁰), в отличие от Si и Ge, для которых он отрицателен (см. табл. I). Это различие в характере указанных зависимостей сохраняется и при высоких давлениях (рис. 13).

Следует заметить, что близость значений $(\partial K/\partial P)_0$ для алмаза, Si и Ge (см. табл. I) свидетельствует о существовании универсального уравнения состояния для этих веществ при умеренных сжатиях. Поэтому различия в характере изменений параметра γ алмаза, Si и Ge, по-видимому, являются следствием различной объемной зависимости нецентральных взаимодействий, стабилизирующих их тетраэдрическую структуру⁷⁴, но не дающих заметного вклада в объемную сжимаемость. В этой связи увеличение параметра γ алмаза с давлением означает, что давление стабилизирует тетраэдрическую структуру алмаза, в отличие от Si и Ge, испытывающих $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение при сравнительно низких давлениях.

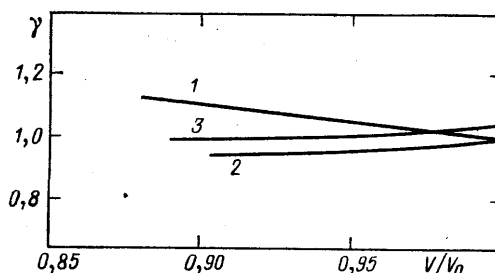


Рис. 13. Зависимости от объема параметров Грюнайзена LTO (Г)-мод алмаза, Si и Ge⁶⁴. Значения γ рассчитанные использованием уравнения Мурнагана. Необходимые для расчета данные приведены в табл. I. 1 - алмаз, 2 - Si, 3 - Ge

Забегаю несколько вперед, заметим, что причину уникальной стабильности алмазной фазы углерода следует искать в особенностях его электронной структуры¹. Отсутствие р-электронов в ионном остове углерода приводит к существенному энергетическому выигрышу для sp^3 -гибридных состояний в углероде (см. следующий раздел), что и приводит к уникальной стабильности неплотнупакованной структуры алмаза, а также громадному относительному увеличению области ее существования на $P - T$ -диаграмме по сравнению со своими структурными аналогами. Если приведенный подход справедлив, то другим таким же стабильным веществом должен быть ближайший электронный аналог алмаза — нитрид бора в кубической модификации (боразон). Предварительные измерения спектров КРС первого порядка боразона, проведенные в нашей лаборатории, говорят в пользу этой точки зрения. Отметим, что более аргументированные выводы можно было бы сделать на основании измерений спектров КРС второго порядка алмаза и боразона при сверхвысоких давлениях, поскольку в этом случае удалось бы проследить за поведением модовых параметров Грюнайзена поперечных акустических мод.

4. «ЧТО ПРОИЗОЙДЕТ С АЛМАЗОМ ПРИ МЕГАБАРНЫХ ДАВЛЕНИЯХ?»

Успехи в получении сверхвысоких статических давлений методом алмазных наковален⁶¹ стимулировали появление новых теоретических работ, посвященных проблеме стабильности алмаза. Уин и Коэн¹ рассчитали полные энергии алмазной фазы углерода, а также пяти металлических фаз, имеющих следующие структуры: белого олова (β), простую кубическую (sc),

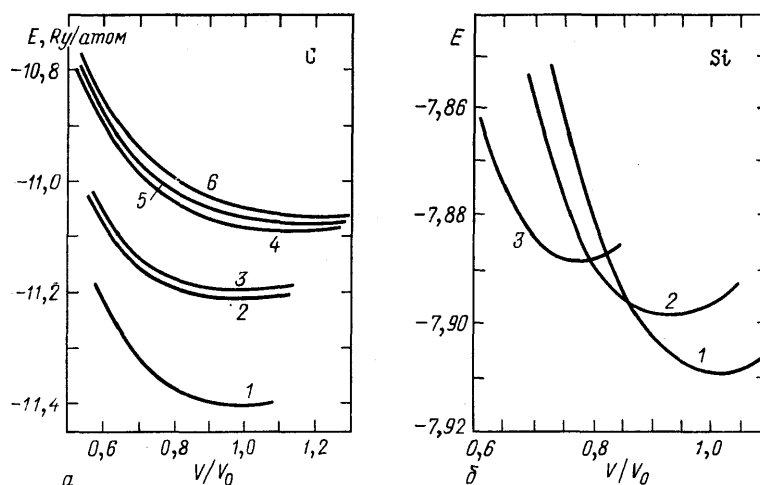


Рис. 14. Полная энергия как функция объема фаз высокого давления углерода (а) и кремния (б) по данным^{1,95} соответственно.

а: 1 — α , 2 — sc , 3 — β , 4 — bcc , 5 — hcp , 6 — fcc . б: 1 — α , 2 — $B2$, 3 — β

гранцентрированную кубическую (fcc), объемноцентрированную кубическую (bcc) и плотноупакованную гексагональную (hcp). Для вычислений они использовали метод псевдопотенциала в рамках формализма функции локальной плотности. Этот метод оказался чрезвычайно плодотворным для предсказаний параметров фазовых переходов в Si и Ge⁹⁵⁻⁹⁷. На рис. 14, а представлены расчетные кривые зависимостей полной энергии вышеперечисленных фаз углерода как функции объема. Как видно из рисунка, алмаз является стабильным по отношению к вышеперечисленным металлическим фазам в диапазоне относительных сжатий от 1 до 0,6, что соответствует давлению ~ 5 Мбар. Заметим, что аналогичный расчет, проведенный для Si

(рис. 14, б), дает прекрасное согласие с экспериментальными данными^{10,15–17} о давлении $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и объемах соответствующих фаз в точке перехода. Равновесные объемы металлических фаз углерода оказываются очень большими (рис. 14, а), в отличие от металлических состояний Si и Ge, которые приблизительно на 20% плотнее фазы α . Эта причина очень затрудняет металлизацию алмаза. Среди указанных выше металлических фаз углерода наиболее энергетически выгодной является sc-структура (а не β , как в случае Si и Ge), переход в которую по расчетам должен произойти при давлении ~23 Мбар с уменьшением объема ~6% (табл. II). Таким образом,

Таблица II

Давления переходов и объемы, рассчитанные для трех фазовых переходов углерода между его α -, sc- и BC-8-модификациями⁹⁸. Объемы нормализованы к равновесному объему структуры алмаза при нормальных условиях

	Давление перехода, Мбар	Начальный объем	Конечный объем
$\alpha \rightarrow \text{BC-8}$	12	0,468	0,456
$\text{BC-8} \rightarrow \text{sc}$	27	0,345	0,326
$\alpha \rightarrow \text{sc}$	22	0,379	0,352

более детальный теоретический расчет опровергает гипотезу подобия (см. раздел 1). Физическая интерпретация особых свойств алмаза, данная в ¹, основывается на рассмотрении электронной конфигурации углерода. Благодаря тому, что, в отличие от Si и Ge, ионный остов углерода не содержит р-электронов, валентные р-электроны углерода расположены гораздо ближе к ядру (по сравнению с s-электронами), чем это имеет место для Si и Ge. Этот эффект играет существенную роль при образовании структуры алмаза, поскольку при sp^3 -гибридизации роль р-электронных состояний возрастает. Более того, поскольку наинизшие незаполненные орбитали углерода (d) имеют квантовое число $n + 1$ (ns и np — заполненные валентные орбитали) по сравнению с n у Si и Ge, то их размеры значительно больше, чем размеры соответствующих орбиталей Si и Ge. Так как на образование химической связи в металлических фазах существенное влияние оказывают незаполненные d-состояния, то это объясняет, почему равновесные объемы металлических фаз углерода так велики. Поскольку это последнее замечание основано на общих соображениях, безотносительно к конкретной металлической фазе, то можно ожидать, что превращение алмаза в другую, не упомянутую выше металлическую фазу, также должно произойти при очень высоких давлениях (>10 Мбар).

Развивая несколько далее идеи Уина и Козна¹, можно думать, что сжатие алмазных фаз Si и Ge приводит к увеличению концентрации р-электронов в ионном остове, что в свою очередь будет содействовать дегибридизации ковалентных связей и неустойчивости тетраэдрических фаз. В противоположность этому, сжатие алмаза будет содействовать увеличению жесткости тетраэдрической конструкции вследствие увеличения перекрытия sp^3 -гибридизированных орбиталей.

Таким образом, алмазная фаза углерода эффективно является более компактной, чем любые мыслимые металлические структуры с существенно **большим**, чем у алмаза, координационным числом. Отсюда следует, в частности, что α -фаза углерода может быть даже плотнее, чем металлическая жидкость при той же температуре, т. е. кривая плавления алмаза, в отличие от Si и Ge, имеет положительный наклон (см. раздел 1).

В работах^{98,99} в качестве фазы высокого давления углерода была предложена фаза, изоструктурная к ранее известной метастабильной фазе крем-

ния со структурой ВС-8 (см. рис. 3). Структура этой фазы образована из слабо искаженных тетраэдров без существенного изменения координации атомов и характера взаимодействия между ними по сравнению с решеткой алмаза. Поскольку для углерода, как мы видели ранее, образование химической связи посредством sp^3 -гибридизированных орбиталей энергетически

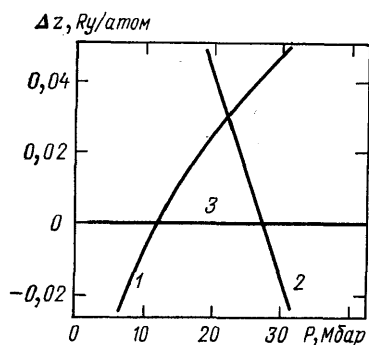


Рис. 15. Термодинамический потенциал Гиббса (в отн. ед.) различных фаз углерода как функция давления⁹⁸.

1 — α , 2 — ВС-8, 3 — sc. Для сравнения выбран термодинамический потенциал фазы ВС-8, соответствующая кривая для которой совпадает с горизонтальной осью

очень выгодно, то можно ожидать, что именно структура ВС-8 окажется наиболее вероятным кандидатом для фазы, в которую должен трансформироваться алмаз при высоких давлениях. Аналогичные упомянутым выше расчеты показали, что в отличие от Si, где фаза ВС-8 являлась метастабильной, алмаз может перейти в эту фазу при давлениях, даже более низких, чем $\alpha \rightarrow sc$ -превращение (см. табл. II). На рис. 15 представлены термодинамические потенциалы Гиббса (в относительных единицах) α -, ВС-8- и sc-фаз углерода как функции давления. Как видно из рис. 14, алмаз сначала переходит в фазу ВС-8, а затем — в sc-фазу. Однако, поскольку энергия активации для $\alpha \rightarrow ВС-8$ -превращения велика, авторы^{98,99} не исключают и возможности прямого $\alpha \rightarrow sc$ -перехода. Тем не менее выше 12 Мбар термодинамически выгодной является фаза ВС-8, и это давление

определяет новый предел стабильности алмаза.

В заключение заметим, что, вообще говоря, алмаз при высоких давлениях может трансформироваться в какую-либо другую металлическую или полупроводниковую фазу, о структуре которой мы не имеем в настоящее время ни малейшего представления. Выяснение этого вопроса представляет значительный интерес и является делом будущего.

Автор благодарен С. М. Стишову за стимулирующие обсуждения и интерес к работе, а также И. Н. Макаренко за полезные замечания.

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin M. T., Cohen M. L. // *Phys. Rev. Lett.* **1983**. V. 50. P. 2006.
2. Jayaraman A., Klement W., Jr., Kennedy G. C. // *Phys. Rev.* **1963**. V. 130. P. 540.
3. Bundy F. P. // *J. Chem. Phys.* **1964**. V. 41. P. 3809.
4. Lees J., Williamson B. H. J. // *Nature*. **1965**. V. 206. P. 278.
5. Babb S. E., Jr. // *J. Chem. Phys.* **1962**. V. 37. P. 922.
6. Кеннеди Д., Ньютон Р. // *Твердые тела под высоким давлением* / Пер. с англ. под ред. А. П. Виноградова. — М.: Мир, 1966. — С. 187.
7. Decker D. L., Jorgensen J. D., Young R. W. // *High Temp. — High Press.* **1975**. V. 7. p. 331.
8. Vaidya S. N., Akella J., Kennedy G. C. // *J. Phys. and Chem. Sol.* **1969**. V. 30. P. 1411.
9. Minomura S., Drickamer H. G. // *Ibidem.* **1962**. V. 23. P. 451.
10. Jamieson J. C. // *Science*. **1963**. V. 139. P. 762.
11. Bundy F. P., Kasper J. S. // *Ibidem.* P. 340.
12. Cannon J. F. // *J. Phys. and Chem. Ref. Data*. **1974**. V. 3. P. 782.
13. Weinstein B. A., Piermarini G. J. // *Phys. Rev. Ser. B.* **1975**. V. 12. P. 1172.
14. Piermarini G. J., Block S. // *Rev. Sci. Instrum.* **1975**. V. 46. P. 973.
15. Малюшицкая З. В., Кабалкина С. С. // *ФТТ*. **1984**. Т. 26. С. 2259.
16. Olijnyk H., Sikka S. K., Holzapfel W. B. // *Phys. Lett. Ser. A.* **1984**. V. 103. P. 137.
17. Olijnyk H., Holzapfel W. B. // *J. de Phys.* **1984**. Т. 45. P. C8-153.

17. Hu J. Z., Spain I. L., Sol. State Commun. 1984. V. 51. P. 263.
Spain I. L., Hu J. Z., Menoni C. S., Black D. // J. de Phys. 1984. T. 45. P. C8-407.
18. Werner A., Sanjurjo J. A., Cardona M. // Sol. State Commun. 1982. V. 44. P. 155.
19. Baublitz M., Ruoff A. L. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 5669.
20. Qadri S. B., Skelton E. F., Webb A. W. // Ibidem. V. 54. P. 3609.
21. Павловский М. Н. // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 3192.
22. Enz H. Diplomarbeit. — Zürich: Eidgenössische technische Hochschule, 1951.
23. Николаев И. Н., Марьин В. П., Панюшкин В. Н., Павлюков Л. С. // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2317.
24. Wentorf R. H., Kasper J. C. // Science. 1963. V. 139. P. 338.
25. Kasper J. S., Richards S. M. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 752.
26. Bates C. H., Dachille F., Roy R. // Science. 1965. V. 147. P. 860.
27. Grüttner A., Nesper R., Schnering H. G. // Angew. Chem. 1982. Bd 94. S. 933 [Angew. Chem. Intern. Ed. Eng. 1982. Bd 21. S. 912].
28. Chardi D. J. // Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 32. P. 6485.
29. Bundy F. P. // J. Geophys. Res. 1980. V. 85. P. 6930.
Solid State Physics under Pressure/Ed. S. Minomura. — New York: North-Holland. 1984. — P. 1.
30. Clarke R., Uher C. // Adv. Phys. 1984. V. 33. P. 346.
31. Yin M. T., Cohen M. L. // Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 6996.
32. Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H., Jr. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 383.
33. Kennedy C. S., Kennedy G. C. // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. P. 2467.
34. Rossini F. D., Jessup R. S. // J. Res. NBS U.S. 1938. V. 21. P. 491.
35. Лейпунский О. И. // Успехи хим. 1939. Т. 8. С. 1519.
36. Berman R., Simon F. // Zs. Elektrochem. 1955. Bd 59. S. 335.
37. Bundy F. P. // Science. 1962. V. 137. P. 1155; J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 618.
38. Фатеева Н. С., Верещагин Л. Ф. // Письма ЖЭТФ. 1971. Т. 13. С. 157.
Верещагин Л. Ф., Фатеева Н. С. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 1145.
39. Bundy F. P. // а) Science. 1962. V. 137. P. 1157; б) J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 631.
40. Aust R. B., Drickamer H. G. // Science. 1963. V. 140. P. 817.
41. Bundy F. P., Kasper J. S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 3437.
42. Corrigan F. R., Bundy F. P. // Ibidem. 1975. V. 63. P. 3812.
43. Hanneman R. E., Strong H. M., Bundy F. P. // Science. 1967. V. 155. P. 995.
44. Alder B. J., Christian R. H. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 7. P. 367.
45. DeCarli P. S., Jamieson J. C. // Science. 1961. V. 133. P. 1821.
46. Павловский М. Н., Дракин В. П. // Письма ЖЭТФ. 1966. Т. 4. С. 169.
47. Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Мойсеев Б. Н., Попов Л. В., Подурец М. А. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 1169.
48. Gust W. H. // Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. P. 4774.
49. Трефилов В. И., Саввакин Г. И., Скороход В. В., Солонин Ю. М., Хрипенко А. Ф. ДАН СССР. 1978. Т. 239. С. 838.
50. Netherlands Patent Release No. 6506395, Nov. 22, 1965. — E. I. Du Pont de Nemours and Co.
51. Trueb L. F. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 4707; 1971. V. 42. P. 503.
52. Shaner J. W., Brown J. M., Swenson C. A., McQueen R. G. // J. de Phys. 1984. T. 45. P. C8-235.
53. Jamieson J. C. // Science. 1963. V. 139. P. 845.
54. Musgrave M. J. P. // Proc. Phys. Soc. 1964. V. 84. P. 585.
55. Weigel C., Messmer R. P., Corbett J. W. // Sol. State Commun. 1973. V. 13. P. 723.
56. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Степанов Г. Н., Виноградов Б. В. // Письма ЖЭТФ. 1972. Т. 16. С. 382.
57. Vereschagin L. F., Yakovlev E. N., Vinogradov B. V., Sakun V. P., Stepanov G. N. // High Temp. — High Press. 1974. V. 6. P. 505.
58. Van Vechten J. A. // Phys. Rev. Ser. B. 1973. V. 7. P. 1479.
59. Grover R. // High Pressure Science and Technology/Eds B. Vodar, Ph. Marteau. — Oxford: Pergamon Press, 1980. — P. 251.
60. Павловский М. Н. // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 893.
61. Mao H. K., Bell P. M. // Science. 1978. V. 200. P. 1145.
62. Bell P. M., Mao H. K., Goettel K. A. // Science. 1984. V. 226. P. 542.
Goettel K. A., Mao H. K., Bell P. M. // Rev. Sci. Instrum. 1985. V. 56. P. 1420.
63. Xu J. A., Mao H. K., Bell P. M. Paper presented at the 10th Intern. Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology: Intern. High Pressure Conference. Amsterdam, July 8—11, 1985. — New York: North-Holland.

64. Гончаров А. Ф., Макаренко И. Н., Стишов С. М.//Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 150.
65. Boppart H., van Straaten J., Silvera I. F.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 32. P. 1423.
66. Hanfland M., Syassen K., Fahy S., Louie S. G., Cohen M. L.//Ibidem. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 6896.
67. Hanfland M., Syassen K.//J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2752.
68. Keating P. N.//Phys. Rev. 1966. V. 145. P. 637.
69. Martin R. M.//Ibidem. Ser. B. 1969. V. 186. P. 871; 1970. P. 4005.
70. Weber W.//Ibidem. 1977. V. 15. P. 4789.
71. Tubino R., Pizeri L., Zerbi G.//J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 1022.
72. Sinha S. K.//Crit. Rev. Sol. State Sci. 1973. V. 4. P. 273.
73. Kane E. O.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 7865.
74. Yin M. T., Cohen M. L.//Ibidem. 1982. V. 26. P. 3259.
75. Yin M. T., Cohen M. L.//Ibidem. V. 25. P. 4317.
76. Harmon B. N., Weber W., Hamann D. R.//Ibidem. P. 1109.
77. Wendel H., Martin R. M.//Ibidem. 1979. V. 19. P. 5251.
78. Vanderbilt D., Louie S. G., Cohen M. L.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1477.
79. Nielsen O. H., Martin R. M.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 32. P. 3792.
80. Nielson O. H. Preprint NORDITA-85/40. — Copenhagen, 1985; Phys. Rev. Ser. B. (to be published).
81. Musgrave M. J. P.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1963. V. 272. P. 503.
82. Weinstein B. A.//Sol. State Commun. 1977. V. 24. P. 595.
83. Olego D., Cardona M.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 25. P. 1151.
84. Гончарова В. А., Чернышева Е. В., Воронов Ф. Ф.//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3680.
85. Tubino R., Birman J. L.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 670; Phys. Rev. Ser. B. 1977. V. 15. P. 5843.
86. Go S., Bilz H., Cardona M.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 580.
87. Uchinokura K., Sekine T., Matsuura E.//J. Phys. and Chem. Sol. 1974. V. 35. P. 171.
88. McSkimin H. J., Andreatch P., Jr.//J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2944.
89. Parsons B. J.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1977. V. 352. P. 397.
90. Mayer A. P., Wehner R. K.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1984. V. 126. P. 91.
91. Dolling G., Cowley R. A.//Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. P. 463.
92. Mitra S. S., Brafman O., Daniels W. B., Crawford R. K.//Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 942.
93. Whalley E., Laverque A., Wong P. T. T.//Rev. Sci. Instrum. 1976. V. 47. P. 845.
94. Anderson O. L.//J. Phys. and Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 547.
95. Yin M. T., Cohen M. L.//Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 26. P. 5668.
96. Chang K. J., Cohen M. L.//Ibidem. 1984. V. 30. P. 5376; 1985. V. 31. P. 7819.
97. Needs R. J., Martin R. M.//Ibidem. 1984. V. 30. P. 5390.
98. Yin M. T.//Ibidem. P. 1773.
99. Biswas R., Martin R. M., Needs R. J., Nielsen O. H.//Ibidem. P. 3210.
100. Александров И. В., Гончаров А. Ф., Стишов С. М.//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 44. С. 474.