

05

О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии алмаза, кремния и германия

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 декабря 2012 г.)

Рассчитаны зависимости активационных (образование вакансий и самодиффузия) параметров, удельной поверхностной энергии (σ) и ее изохорной производной по температуре от величины относительного объема (V/V_0) для алмаза, кремния и германия вдоль двух изотерм 300 и 3000 К. Здесь V_0 — объем кристалла при давлении $P = 0$ и температуре $T = 0$ К. Показано, что при сжатии до $V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$ происходят подавление активационных процессов при изотермическом сжатии и их усиление при изохорическом нагреве. Но при $V/V_0 = (V/V_0)_{\min}$ коэффициент самодиффузии достигает минимума. А при $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ происходит усиление самодиффузии, причем здесь коэффициент самодиффузии не зависит от температуры. Это обусловлено квантовым эффектом: при сверхсильном сжатии межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к туннельному переносу атомов по объему кристалла. Показано, что при изотермическом уменьшении V/V_0 поверхностная энергия, достигнув максимума при $(V/V_0)_{\max}$, резко уменьшается при дальнейшем сжатии. При $V/V_0 \leq (V/V_0)_{fr}$ поверхностная энергия становится отрицательной: $\sigma(V/V_0)_{fr} = 0$, что должно стимулировать процесс фрагментации кристалла: увеличения удельной (на атом) межкристаллитной поверхности. Показано, что $(V/V_0)_{fr} \gg (V/V_0)_{\min}$.

Введение

Используемые ныне различные критерии разрушения вещества и формирования поверхностей раздела при сжатии либо растяжении кристалла содержат в своем формализме такие параметры как удельная (на единицу площади) поверхностная энергия (σ) и коэффициент самодиффузии (D_f) [1,2]. Причем функцию σ используют при прогнозе условий образования трещины, а функцию D_f — для изучения кинетики развития трещины при различных давлениях (P) и температурах (T). Очевидно, что функции D_f и σ зависят от P – T -аргументов, однако при конкретных расчетах в большинстве случаев используют экспериментальные значения функций D_f и σ , полученные при относительно невысоких температурах и при $P = 0$. Это связано с тем, что экспериментальных данных для функций D_f и σ при высоких P – T -условиях нет, а теоретические прогнозы используют в своем формализме различные подгоночные параметры, поведение которых при различных P – T -условиях трудно предсказать или обосновать [2]. Особенно неясно обстоит дело с зависимостью D_f и σ от P и T для кристаллов из элементов подгруппы углерода IVa (алмаз, кремний, германий). Это связано с трудностью однозначного определения межатомного потенциала для этих полупроводниковых кристаллов [3]. В связи с этим в настоящей работе предложена аналитическая методика, описывающая с единых позиций зависимость функций D_f и σ как от температуры, так и от V/V_0 — относительного объема кристалла. Под „единицами позициями“ здесь имеется в виду, что в формализм модели не должно входить никаких подгоночных констант кроме таких характеристик вещества, как параметры межатом-

ного потенциала, масса атома и структура кристалла. Здесь V/V_0 — отношение молярных объемов кристалла при P и T и при $P = 0$ и $T = 0$ К. На основе данной методики будут рассчитаны зависимости коэффициента самодиффузии и удельной поверхностной энергии алмаза, кремния и германия от V/V_0 вдоль различных изотерм.

1. Метод расчета концентрации вакансий и самодиффузии атомов

Представим систему как структуру из $N + N_v$ ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны. Кроме этого, аналогично тому как это было сделано в [4–6], будем считать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном (Л-), и в делокализованном (Д-). В Л-состоянии атом локализован в ячейке решетки и имеет только колебательные степени свободы. В Д-состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы.

Как было показано в [4–6], для такой модели ϕ_v — вероятность обнаружить вакансию в структуре из $N + N_v$ ячеек [4,6]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{(E_v/k_b T)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt. \quad (1)$$

Здесь k_b — постоянная Больцмана, E_v — энергия создания вакансии в решетке:

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d[(C_D E_L / k_b T) - 1]},$$

$$E_L = \left(\frac{m}{k_n^o}\right) \left(\frac{c_o k_b \Theta_{Eo}}{2\hbar}\right)^2 f_w(y), \quad C_D = \frac{4k_n^o}{3k_p^{2/3}}, \quad (2)$$

где k_n^o — число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому, \hbar — постоянная Планка, m — масса атома, Θ_{Eo} — температура Эйнштейна в безвакансионном (т.е. при $\phi_v = 0$) кристалле,

$$f_w(y) = \frac{2[1 - \exp(-y)]}{y[1 + \exp(-y)]}, \quad y = \frac{\Theta_{Eo}}{T} = \frac{3\Theta_o}{4T}, \quad (3)$$

где Θ — температура Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна [7]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$.

В формуле (2) функция c_o — это размер ячейки в безвакансионной системе

$$c_o = (6k_p / \pi \rho)^{1/3}, \quad (4)$$

где k_p — коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ ячеек, $\rho = N/V$ — плотность числа атомов. Релаксация системы в активированное вакансиями состояние приводит к уменьшению размеров ячейки до величины, определяемой соотношением

$$c = \left[\frac{6k_p V}{\pi(N + N_v)} \right]^{1/3} = c_o(1 - \phi_v)^{1/3}. \quad (5)$$

Доля атомов в Д-состоянии определяется, как доля атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения E_d — энергии, необходимой для перехода атома из Л- в Д-состояние [5,6]:

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/k_b T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt, \quad (6)$$

где энергии делокализации

$$E_d = \left(\frac{3}{8\pi^2}\right) m \left(\frac{c_o k_b \Theta_{Eo}}{\hbar k_p^{1/3}}\right)^2 f_w(y) = C_{ld} E_L, \quad (7)$$

где введено обозначение

$$C_{ld} = \frac{3k_n^o}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left(\frac{9}{8\pi^2}\right) C_D. \quad (8)$$

Выражение для коэффициента самодиффузии в объеме кристалла имеет вид [5,6]

$$D_f(\rho, T) = D_d(\rho) x_d(\rho, T), \quad (9)$$

где первый сомножитель равен

$$D_d(\rho) = f_{\text{cor}} \left(\frac{c_o}{\pi k_p^{1/3}}\right)^2 \frac{k_b \Theta_o}{2\hbar}. \quad (10)$$

Здесь f_{cor} — „фактор корреляции“, возникающий из-за того, что ушедший в вакансию атом может сразу же вернуться обратно, не внося вклада в диффузию [8].

Смысл множителя $D_d(\rho)$ в следующем: это такой коэффициент самодиффузии, который теоретически может иметь кристалл при изохорической ($\rho = \text{const}$) делокализации всех его атомов (т.е. при $x_d(\rho, T \rightarrow \infty) = 1$):

$$D_d(\rho) = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} \frac{D_f(\rho, T)}{x_d(\rho, T)} = \lim_{\substack{x_d=1 \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T).$$

Как показано в [6], данный метод позволяет хорошо описать функции $\phi_v(\rho, T)$ и $D_f(\rho, T)$ как в области плавления, так и при $T = 0$ К. Но расчеты в [5,6] были выполнены при низком давлении, где и были получены экспериментальные данные, по которым тестировалась методика. Здесь же расчеты проведены при высоких P – T -параметрах.

2. Метод расчета температуры Дебая

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса, имеющего вид [6,9]

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b \left(\frac{r_o}{r}\right)^a \right], \quad (11)$$

где D и r_o — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры.

Тогда температуру Дебая, первый (γ) и второй (q) параметры Грюнайзена при $T = 0$ К и при произвольной плотности можно определить в виде [6,10]:

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w \xi^2}\right)^{1/2} \right], \quad (12)$$

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \quad (13)$$

где функция A_w возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c}\right)^{b+2}, \quad X_w = \frac{A_w \xi}{\Theta},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_b r_o m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n^o}, \quad k_n = k_n^o(1 - \phi_v). \quad (14)$$

Из (12) следует, что при сверхсильном сжатии функция Θ становится не зависимой от плотности постоянной величиной, достигая при $V/V_0 = 0$ максимума

$$\Theta(V/V_0 = 0) = \Theta_{\text{max}} = \frac{4D}{\xi k_b} = \frac{4k_n^o D}{9k_b}, \quad (15)$$

а функции параметров Грюнайзена при $V/V_0 = 0$ достигают минимума и максимума:

$$\begin{aligned} \gamma(V/V_0 = 0) &= \gamma_{\min} = 0, \\ q(V/V_0 = 0) &= q_{\max} = (b + 2)/3. \end{aligned} \quad (16)$$

Выражения (12) и (13) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, характером химической связи и ролью квантовых эффектов [6,10]. Поэтому при расчетах активационных параметров используем выражения (12)–(14), полагая, как и в [4–6], что температура Дебая (а потому и значения параметров Грюнайзена) при изохорическом нагреве от температуры не зависит: $\Theta_o(\rho, T) = \Theta_o(\rho) = \Theta(k_n^o, c_o)$.

3. Метод расчета поверхностной энергии кристалла

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, межатомный потенциал (10) и формулы (11)–(13), для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла и ее изохорной производной по температуре, было получено выражение [6,11]

$$\sigma(100) = -\frac{k_n DR^2 L_E}{12\alpha^{2/3} r_o^2}, \quad (17)$$

$$\sigma' = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V = -\frac{3\gamma k_b R^2}{2\alpha^{2/3} (b+2) r_o^2} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (18)$$

где $R = r_o/c$ — линейная плотность,

$$L_E = U(R) + \frac{18\gamma}{(b+2)} \frac{k_b \Theta_E}{Dk_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T}\right),$$

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, \quad \alpha = \frac{\pi}{6k_p},$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (19)$$

Формула (17) была апробирована при $P = 0$ и температурах от 0 К до плавления и показала хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов [6,11]. Поэтому мы используем ее для оценки тех пределов сжатия, где $\sigma < 0$, и где кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) площадь поверхности: либо свободной, либо межкристаллитной.

Как было показано в [6,11,12], при изотермическом сжатии кристалла функция $\sigma(T, V/V_0)$ при определенном значении $(V/V_0)_{fr}$ переходит в область отрицательных значений: $\sigma(T, V/V_0)_{fr} = 0$. Легко понять, что при $\sigma < 0$ кристалл стремится распадаться на дендритные

осколки с максимально возможной удельной площадью поверхности. То есть при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ возможен процесс экзотермической барической фрагментации кристалла, что необходимо учитывать при изучении вещества при высоких давлениях. Поэтому при изучении диффузионных процессов необходимо учесть, что при высоких степенях сжатия может начаться процесс фрагментации кристалла, при котором его поверхностная энергия отрицательна [6, 11]. Например, для ОЦК-железа поверхностная энергия становится отрицательной при сжатии до $V/V_0 \leq 0.589$ при $T = 300$ К и до $V/V_0 \leq 0.595$ при $T = 3000$ К [12]. Здесь $V_0 = N_A(\pi/6k_p)r_o^3$, где N_A — число Авогадро.

Из (17) видно, что существует такое значение температуры $T_\sigma > \Theta(V/V_0)$, выше которой величина поверхностной энергии отрицательна при любом давлении: если $T \geq T_\sigma$, то $\sigma(V/V_0, T \geq T_\sigma) \leq 0$ при любом V/V_0 . Из (17) легко получить выражение для „температуры фрагментации“ в виде

$$T_\sigma = \frac{(b+2)Dk_n}{18(b-a)k_b} \max \left[\frac{bR^a - aR^b}{\gamma(R)} \right] \approx \frac{k_n D}{3k_b}.$$

4. Определение межатомного потенциала

Для проведения конкретных расчетов возьмем алмаз (C_{dia}), кремний (Si) и германий (Ge). Все они имеют алмазную структуру, где $k_n^o = 4$ и $k_p = 0.3401$. Тогда структурные параметры решеточной модели будут равны: $C_D = 10.9461$ из (2), $C_{ld} = 1.24771$ из (8), $f_{cor} = 0.5$ из [6,8], $\xi = 2.25$ из (14), $\alpha = 1.5396$ из (17).

Как было показано нами ранее [4–6,9], глубина потенциала D для ковалентных кристаллов (в отличие от металлов) существенно зависит от вида деформации (упругой или пластической), которой подвергается кристалл. Это обусловлено тем, что ковалентная связь состоит из двух звеньев: сильного и слабого, причем энергия слабого звена приблизительно вдвое меньше, чем сильного. Энергия всей межатомной связи (которая работает при упругой деформации) и энергия слабой связи равны

$$D = \frac{18B_{00}V_0}{k_n^o a b N_A} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_{00}}{k_n^o/2}, \quad (20)$$

где L_{00} и B_{00} — энергия сублимации и изотермический модуль упругости при $T = 0$ К и $P = 0$. Величина $D_s/2 = L_{00}/k_n^o$ является энергией связи электрона с „чужим“ ионом, т.е. одним из двух звеньев слабой связи. Величина $\Delta D/2 = (D - D_s)/2 = D_s/2 + d$ — это энергия связи электрона со „своим“ ионом или одно из двух звеньев сильной связи. При упругой (обратимой) деформации ковалентных кристаллов работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи, и глубина потенциала равна D . Именно из значения D и необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей:

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса для алмаза, кремния и германия и рассчитанные по ним значения температуры Дебая, первого и второго параметров Грюнайзена и множителя D_d из (10) при $R = r_o/c = (V/V_0)^{1/3} = 1$

Кристалл <i>m</i> , a.m.u.	V_0 , cm ³ /mol	T_m , К	r_o , Å	b	a	D/k_b , К	$k_b A_w(1)/D$	$\Theta(1)$, К	$\gamma(1)$	$q(1) \cdot 10^3$	$D_d(1)$ 10 ⁻³ , cm ² /s	Θ_{max} , К	q_{max}
C _{dia} 12.01	3.419	4300	1.545	3.79	2.21	97821.72	$6.1 \cdot 10^{-5}$	2147.63	0.959	6.0328	3.489	173905.28	1.93
						42702.72	$14.0 \cdot 10^{-5}$	1414.44	0.956	9.16	2.298	75915.95	
							$\Theta = 1860-2239$ К		$\gamma = 0.965$				
Si 28.09	12.048	1685	2.351	4.00	2.48	64286.16	$2.2 \cdot 10^{-5}$	850.185	0.996	3.74736	3.198	114286.51	2.00
						26921.28	$5.3 \cdot 10^{-5}$	549.059	0.994	5.80	2.076	47860.05	
							$\Theta = 638-648.8$ К		$\gamma = 1.0$				
Ge 72.59	13.635	1212	2.450	4.3	2.75	46764.12	$1.3 \cdot 10^{-5}$	482.221	1.047	3.063	1.970	83136.21	2.10
						22511.76	$2.7 \cdot 10^{-5}$	334.147	1.046	4.4202	1.365	40020.91	
							$\Theta = 373.3-374$ К		$\gamma = 1.05$				

скорость звука, температура Дебая, коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации структуры ковалентного кристалла — рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала определяется величиной D_s . Поэтому из величины D_s определяются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации L_{00} и энергия активационных процессов: энергия образования вакансий и самодиффузии, удельная поверхностная энергия. В табл. 1 представлены два значения глубины потенциала (11): в первой строке D — для упругой (обратимой) деформации, а во второй строке D_s — для пластической (необратимой) деформации кристалла. Далее в табл. 1 представлены результаты расчетов, независимых от температуры параметров: отношения $k_b A_w/D$, температуры Дебая, первого и второго параметров Грюнайзена и множителя D_d из (10), полученные при $R = r_o/c = (V/V_0)^{1/3} = 1$, т.е. при $P = 0$. В правых столбцах табл. 1 представлены значения Θ_{max} и q_{max} из (15). В нижних строках для $\Theta(1)$ и $\gamma(1)$ приведены экспериментальные оценки из обзора [6]. Из сравнения видно, что с экспериментальными оценками Θ и γ лучше согласуются результаты, полученные при использовании величины D , т.е. с потенциалом для упругой деформации.

5. Результаты расчетов

На рис. 1 сплошными линиями показаны зависимости температуры Дебая, первого и второго параметров Грюнайзена от аргумента V/V_0 для алмаза, рассчитанные с потенциалом (11) при использовании величины D . Другие линии показывают широко употребляемые зависимости вида [13]

$$q = \text{const}, \quad \gamma = \gamma_1 \left(\frac{V}{V_0}\right)^q,$$

$$\Theta = \Theta(1) \exp\left\{\frac{\gamma_1}{q} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^q\right]\right\}. \quad (21)$$

Легко видеть, что данная зависимость $\Theta(V/V_0)$ при $V/V_0 = 0$ достигает максимума

$$\Theta_{max} = \Theta(1) \exp(\gamma_1/q).$$

На рис. 1 пунктирные линии — зависимости (21) из [13] с параметрами: $\Theta(1) = 1860$ К, $\gamma_1 = 0.85$ и $q = 3.6$. Точечные линии — другой вариант подгонки экспериментальных данных по уравнению состояния алмаза при $q = 0$ из работы [13]:

$$\Theta[\text{K}] = 1860 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-0.97}. \quad (22)$$

Штрихпунктирные линии обозначают границы интервала возможных значений второго параметра Грюнайзена в (21), полученные в [13]: $q = 3.6 \pm 1.5 = 2.1-5.1$.

Для $\Theta(V/V_0)$ все зависимости (кроме (22) из [13]: точечная линия на верхнем графике рис. 1) при $V/V_0 = 0$ достигают максимума: 173 905.28 К — наша сплошная кривая, 2355.3 К — для пунктирной линии (где $q = 3.6$), 2788–2797.3 К — для штрихпунктирных линий (где $q = 2.1-5.1$). Также достигает максимума $q(V/V_0 = 0) = 1.93$, наша зависимость — сплошная линия на нижнем графике рис. 1 (табл. 1).

Аналогичный вид функциональных зависимостей для температуры Дебая и параметров Грюнайзена получается для кремния и германия, но численные значения будут другими (табл. 1). Отметим, что здесь не учитываем электронный вклад в параметры Грюнайзена, ибо рассчитываем температуру Дебая для решетки нейтральных атомов.

Расчет изотермической зависимости функций $\phi_v, x_d, D_f, D_d, \sigma$ и σ' от аргумента V/V_0 был проведен по формулам (1), (6), (9), (10), (17) и (18) соответственно. Также были рассчитаны и значения термодинамических потенциалов (или свободной энергии Гиббса) для образования вакансий, делокализации и миграции, определяемые как

$$g_v = -k_b T \ln(\phi_v), \quad g_d = -k_b T \ln(x_d), \quad g_m = g_d - g_v.$$

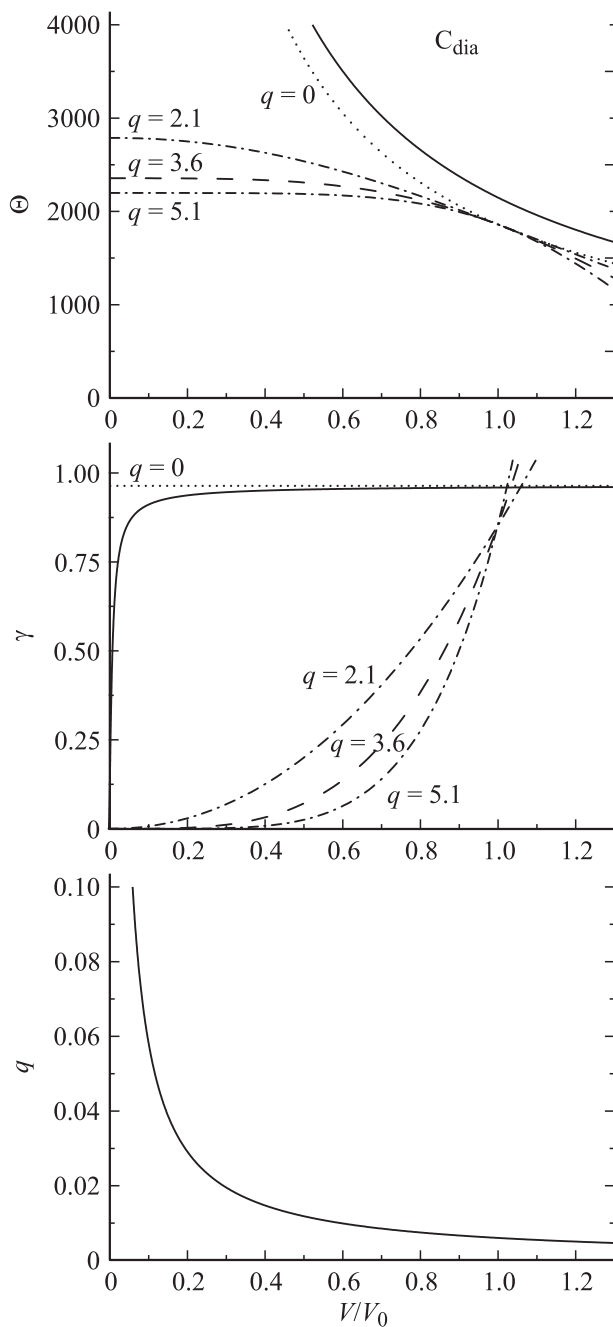


Рис. 1. Зависимости функций Θ , γ и q от аргумента V/V_0 для алмаза. Сплошные линии — наши результаты, полученные с потенциалом (11) при использовании величины D . Штриховые линии — зависимости (21) из [13] с параметрами: $\Theta(1) = 1860$ К, $\gamma_1 = 0.85$ и $q = 3.6$. Точечные линии — зависимость (22) из работы [13]. Штрихпунктирные линии обозначают границы интервала возможных значений второго параметра Грюнайзена в (21), полученные в [13]: $q = 3.6 \pm 1.5 = 2.1 - 5.1$.

Расчеты были выполнены для двух изотерм: для низкой температуры ($T/\Theta < 1$) $T = 300$ К и для высокой температуры ($T/\Theta > 1$) $T = 3000$ К. В табл. 2 представлены результаты расчетов указанных функций при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P \cong 0$), полученные при исполь-

зовании потенциала (11), как с величиной D — в первой строке для указанной изотермы, так и с величиной D_s — во второй строке. Как видно из сравнения с экспериментальными оценками для $-\lg(\phi_v)$, $-\lg(D_f)$ и $\sigma(100)$ из обзора в [6], лучшее согласие получается при использовании величины D_s , т.е. с потенциалом для пластической деформации.

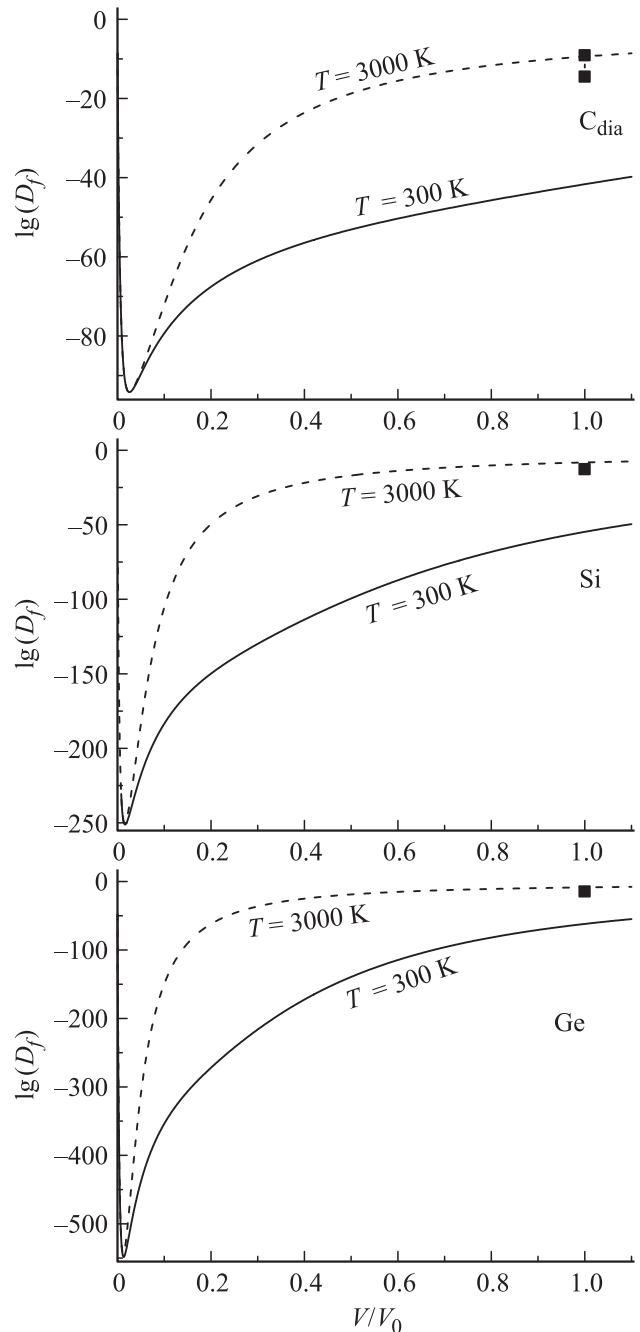


Рис. 2. Изотермические зависимости $\lg(D_f/[cm^2/s])$ от V/V_0 при 300 К (сплошная линия) и 3000 К (штриховая линия) для алмаза, кремния и германия, полученные с потенциалом (11) при использовании величины D_s . Квадратами показана область разброса экспериментальных данных для D_f из обзора [6], определенных при нулевом давлении ($V/V_0 = 1$) и для области температур, близких к плавлению (табл. 2).

Таблица 2. Результаты расчетов активационных параметров и поверхностной энергии на изотермах при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P \cong 0$). Расчеты проведены для двух значений глубины потенциала, указанных в табл. 1. Для каждого кристалла в нижних строках указаны экспериментальные оценки: $-\lg(\phi_v)_T$, $-\lg(D_f)_T$ и $\sigma(100)$, при $P = 0$ и температурах, близких к плавлению из обзора в [6]

Кристалл	T, К	$-\lg(\phi_v)$	g_v , eV	$-\lg(x_d)$	g_d , eV	$-\lg(D_f)/[\text{cm}^2/\text{s}]$	g_m , eV	$\sigma(100)$ 10^{-3} J/m ²	$-(\partial\sigma/\partial T)_V$ 10^{-6} J/K · m ²
C_{dia}	300	52.479	3.124	62.737	3.734	65.195	0.611	14058.2	14.6097
		33.291	1.982	39.023	2.323	41.661	0.341	6114.75	41.5113
	3000	14.550 6.748	8.661 4.016	16.056 6.761	9.557 4.024	18.513 9.400	0.896 0.008	13814.7 5849.5	105.23 106.324
[6]		$6.2-14.7_{3000\text{ К}}$				$9.1-14.5_{3000\text{ К}}$		$5710-9300$	
Si	300	88.553	5.271	107.489	6.398	109.984	1.127	3995.87	32.4513
		43.859	2.611	52.071	3.100	54.756	0.489	1665.18	39.8972
	3000	12.701 5.693	7.560 3.389	13.818 5.474	8.225 3.259	16.313 8.159	0.665 -0.130*	3874.26 1541.35	46.4886 46.4956
[6]		$6.7-14.8_{1600\text{ К}}$				$12.5-13.7_{1600\text{ К}}$		$1060-2350$	
Ge	300	96.4707	5.74234	117.326	6.98371	120.031	1.24137	2674.82	38.1538
		49.5363	2.94861	59.0947	3.51756	61.9595	0.56895	1280.95	40.5363
	3000	11.5676 5.9025	6.88554 3.51341	12.4517 5.7152	7.41177 3.40193	15.1572 8.58004	0.52623 -0.11149*	2560.07 1165.65	42.9524 42.9242
[6]		$7.6-13.0_{1200\text{ К}}$				$11.3-12.2_{1200\text{ К}}$		$800-1940$	

Примечание. * Отрицательное значение g_m указывает на „внеаксионную“ самодиффузию: $x_d > \phi_v$ [5,6], которая наблюдается в „рыхлой“ алмазной структуре при высоких температурах.

Расчеты показали, что изотермические зависимости функций ϕ_v , x_d и D_f от V/V_0 образуют минимумы при $(V/V_0)_{\text{min}}$, после чего они растут при дальнейшем сжатии. При $V/V_0 \leq (V/V_0)_{\text{min}}$ данные функции уже не зависят от температуры. На рис. 2 показаны изотермические зависимости логарифма коэффициента самодиффузии (в cm^2/s) от аргумента V/V_0 для алмаза, кремния и германия, полученные с потенциалом (11)

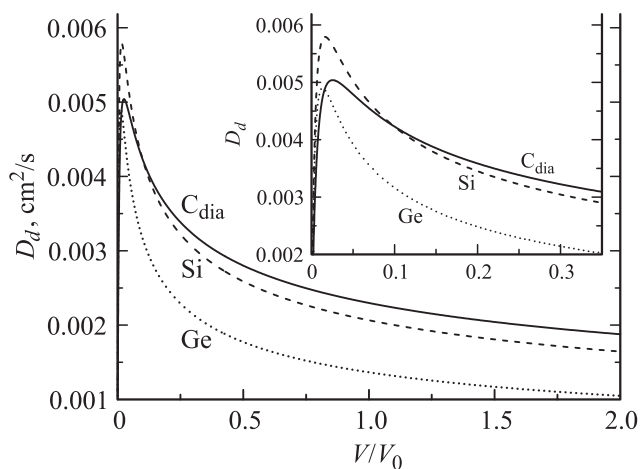


Рис. 3. Зависимость функции D_d от аргумента V/V_0 для алмаза (сплошная линия), кремния (штриховая линия) и германия (точечная линия), полученные с потенциалом (11) при использовании величины D_s . На вставке показано поведение данных функций в области максимума.

при использовании величины D_s . Параметры минимумов для логарифмов от ϕ_v , x_d и D_f и соответствующие значения термодинамических потенциалов (которые образуют в данной точке максимумы), полученные с потенциалом (11), представлены в табл. 3: в первой строке для значения D , а во второй — для D_s .

На рис. 3 показаны изотермические зависимости множителя D_d из выражения (10) (в cm^2/s) от аргумента V/V_0 для алмаза, кремния и германия, полученные с потенциалом (11) при использовании величины D_s . Как видно из рис. 3, в области малых давлений $V/V_0 = 0.5-1.0$, величина множителя D_d для данных кристаллов практически одинакова: $D_d = (1.37-2.8) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Поэтому D_d с большим основанием можно считать константой, чем предэкспоненциальный множитель в зависимости Аррениуса. При малых значениях V/V_0 функция D_d достигает максимума, параметры которого представлены в табл. 3 для двух видов межатомного потенциала из табл. 1.

На рис. 4 и 5 показаны изотермические зависимости удельной поверхностной энергии и ее изохорной производной по температуре для грани (100) алмаза, кремния и германия от аргумента V/V_0 . Эти зависимости, рассчитанные с потенциалом (11) при использовании величины D_s , получены с учетом образования вакансий и делокализации атомов. Функция $\sigma(V/V_0)$ достигает максимума при небольших сжатиях $(V/V_0)_{\text{max}}$, после чего резко уменьшается, переходя при $(V/V_0)_{fr}$ в область отрицательных значений. Именно такое поведение поверхностной энергии и было получено другим методом

в работах А.И. Темрокова и др. [14, 15] при $T = 0\text{ K}$. В табл. 4 представлены координаты для $(V/V_0)_{fr}$ — точки фрагментации при сжатии и для $(V/V_0)_{max}$ — точки максимума на изотермах зависимости $\sigma(V/V_0)$, рассчитанные для двух видов межатомного потенциала из табл. 1. Из рис. 4 и табл. 4 видно, что с ростом температуры условие фрагментации (т.е. $\sigma \leq 0$) и точка максимума функции $\sigma(V/V_0)$ достигаются при меньших сжатиях.

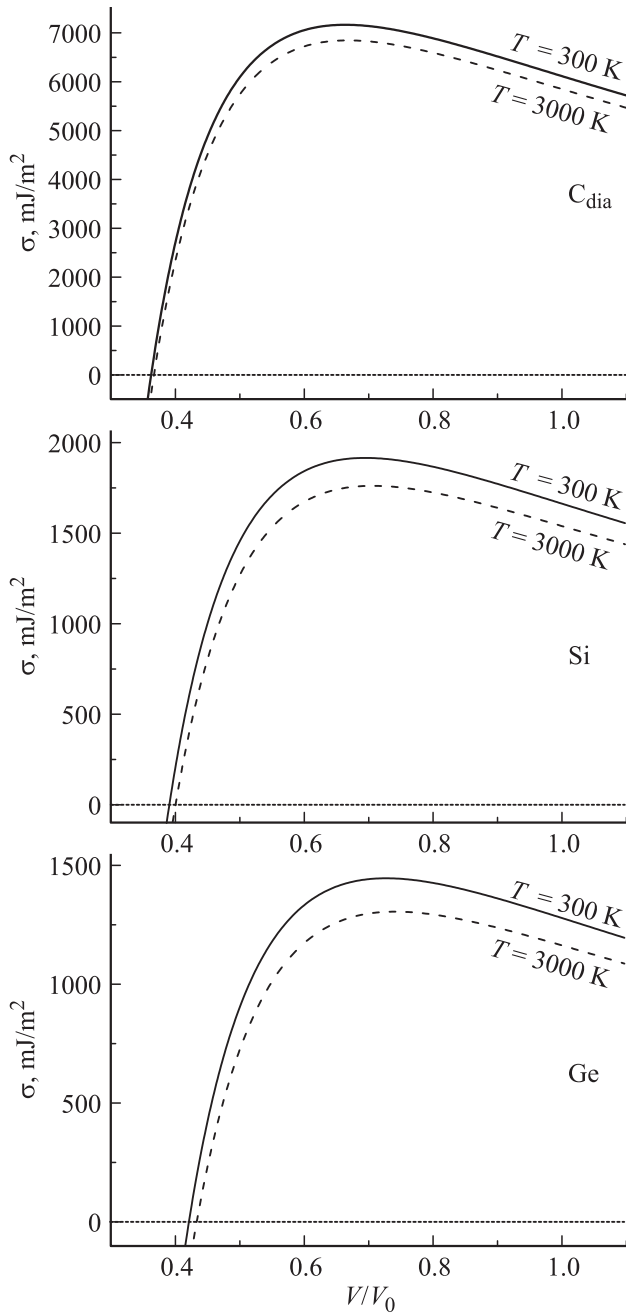


Рис. 4. Изотермические зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) от аргумента V/V_0 для алмаза, кремния и германия, полученные с потенциалом (11) при использовании величины D_s . Сплошная линия — изотерма $T = 300\text{ K}$, штриховая линия — изотерма $T = 3000\text{ K}$.

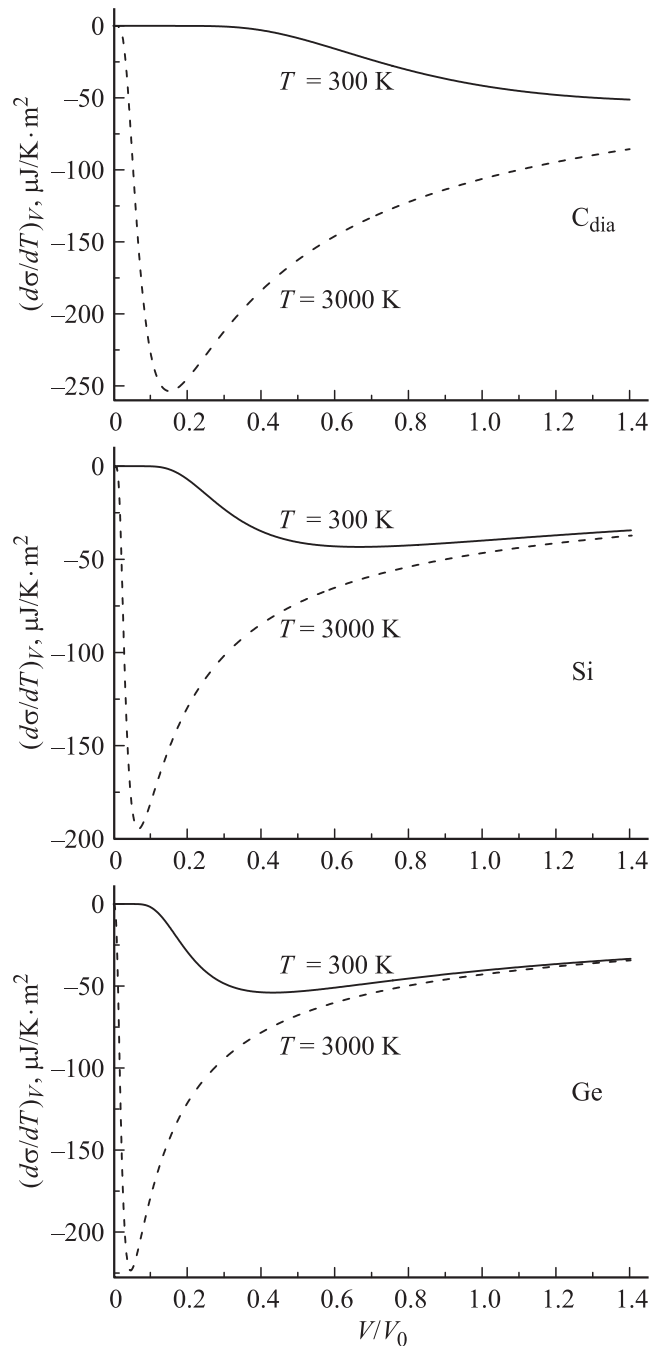


Рис. 5. Изотермические зависимости изохорной производной удельной поверхностной энергии по температуре для грани (100) от аргумента V/V_0 для алмаза, кремния и германия, полученные с потенциалом (11) при использовании величины D_s . Сплошная линия — изотерма $T = 300\text{ K}$, штриховая линия — изотерма $T = 3000\text{ K}$.

6. Обсуждение полученных результатов

Как видно из рис. 1, при $V/V_0 = 0$ величина температуры Дебая достигает максимума, что обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии (т.е.

Таблица 3. Параметры минимумов для логарифмов активационных функций и значения термодинамических потенциалов, полученные для изотерм 300 и 3000 К. Расчеты проведены для двух значений глубины потенциала (11), указанных в табл. 1. В двух правых столбцах представлены координаты точки максимума функции $D_d(V/V_0)$, которые от температуры не зависят

Кристалл	T , К	$(V/V_0)_{\min}$	$-\lg(\phi_v)_{\min}$	g_v^{\max} , eV	$-\lg(x_d)_{\min}$	g_d^{\max} , eV	$-\lg(D_f/[cm^2/s])_{\min}$	g_m^{\max} , eV	$(V/V_0)_{\max}$	$D_d(V/V_0)_{\max}$, $10^{-3} cm^2/s$
C _{dia}	300	0.0166	129.860	7.730	158.839	9.455	160.901	1.7250	0.0166	8.669
		0.0254	75.986	4.523	91.884	5.469	94.182	0.946		
	3000	0.0166	129.860	77.298	158.839	94.548	160.901	17.250	0.0254	5.039
		0.0254	75.967	45.219	91.861	54.679	94.159	9.461		
Si	300	0.0105	360.093	21.434	445.603	26.524	447.588	5.090	0.0106	10.347
		0.0164	202.184	12.035	248.861	14.813	251.099	2.778		
	3000	0.0105	360.093	214.342	445.602	265.241	447.588	50.899	0.0164	5.792
		0.0154	201.283	119.812	247.739	147.465	249.977	27.653		
Ge	300	0.0094	724.503	43.1254	899.939	53.5681	902.032	10.4427	0.0094	8.073
		0.0133	440.499	26.2203	545.828	32.49	548.138	6.2696		
	3000	0.0094	724.481	431.241	899.912	535.665	902.005	104.424	0.0133	4.902
		0.0123	436.897	260.059	541.338	322.226	543.648	62.1673		

Таблица 4. Координаты точки фрагментации $(V/V_0)_{fr}$, где $\sigma = 0$, и точки максимума $(V/V_0)_{\max}$, где σ_{\max} , для двух изотерм функции $\sigma(V/V_0)$

Кристалл	T , К	$(V/V_0)_{fr}$	$-(\partial\sigma/\partial T)_V$ $10^{-6} J/K m^2$	$(V/V_0)_{\max}$	σ_{\max} $10^{-3} J/m^2$	$-(\partial\sigma/\partial T)_V$ $10^{-6} J/K m^2$
C _{dia}	300	0.361	0.029	0.663	16501.7	3.134
		0.362	1.685	0.663	7165.7	20.78
	3000	0.363	178.05	0.663	16224.4	134.1
		0.367	192.48	0.668	6846.3	136.9
Si	300	0.391	11.45	0.696	4599.46	28.797
		0.391	34.26	0.696	1915.49	43.265
	3000	0.394	84.30	0.700	4450.06	58.632
		0.401	84.17	0.707	1761.36	58.336
Ge	300	0.422	38.27	0.729	3020.23	42.16
		0.422	54.00	0.729	1445.65	47.36
	3000	0.427	74.85	0.734	2880.56	52.68
		0.433	74.28	0.744	1305.21	52.19

при $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ растет роль энергии „нулевых колебаний“, т.е. при $A_w \rightarrow \infty$ следует $k_b\Theta/D \rightarrow 4/\xi$. Поэтому при $P \rightarrow \infty$ возрастания функции $\Theta(P)$ до бесконечности не происходит. Это объясняется тем, что при $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннельному переносу атомов по объему кристалла. Усиление туннельной миграции атомов приводит к росту эффективного числа пустующих узлов решетки. Рост вероятности подбарьерного туннельного активационного процесса при $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ приводит к усилению активационного процесса в кристалле при сжатии и к независимости активационных параметров от температуры, что ясно видно из рис. 2.

Такой же эффект независимости активационных параметров от температуры наблюдается в квантовых кристаллах гелия при $T \cong 0$ К [6,16]. В них самодиффузия обусловлена уже не тепловым возбуждением атомов, а уменьшением при $T \rightarrow 0$ К межатомного расстояния и соизмеримостью его с амплитудой „нулевых колебаний“ атомов. При $y = \Theta_{E_0}/T \rightarrow \infty$ имеем $f_w(y) \cong 2/y$, и функция E_d/k_bT , определяющая изменение величины x_d по формуле (6), имеет вид

$$\lim_{\frac{\Theta_{E_0}}{T} \rightarrow \infty} \left(\frac{E_d}{k_bT} \right) = \frac{3mc^2 k_b \Theta_{E_0}}{(2\pi \hbar k_p^{1/3})^2}.$$

Аналогичное сближение амплитуды тепловых колебаний атомов с величиной межатомного расстояния происходит и при сжатии кристалла в области

$V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$. Но здесь усиление квантовых эффектов происходит не за счет изобарического уменьшения температуры в отношении Θ_{E_0}/T , а за счет сильного роста величины Θ_{E_0} при изотермическом сжатии кристалла. Но при барическом туннелировании функция $c_o^2 \Theta_{E_0}$ уменьшается при сжатии в области $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$, что и ведет к росту функции x_d из (6) и к уменьшению функции D_d из (10).

Доказательством того, что эффект „барической туннельной самодиффузии“ обусловлен именно квантовыми свойствами вещества, является также и корреляция относительного объема в точке минимума коэффициента самодиффузии $(V/V_0)_{\min}$ со значением $k_b A_w(1)/D$, которая изображена на рис. 6. Значение $(V/V_0)_{\min}$ взято из табл. 3, а величина $k_b A_w(1)/D$ для указанных веществ из табл. 1. Величина $k_b A_w(1)/D$ характеризует роль квантовых эффектов в кристалле при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P \cong 0$), ибо она равна отношению энергии „нулевых колебаний“ при $V/V_0 = 1$ к глубине межатомного потенциала. Величина $k_b A_w(1)/D$ связана с параметром де Бура (Λ_B), определяющим роль „нулевых колебаний“ [6]

$$\frac{k_b A_w(1)}{D} = 2\xi_p(1)\Lambda_B^2,$$

где в соответствии с (14) имеем

$$\Lambda_B = \frac{\lambda_B}{r_o} = \frac{\hbar}{r_o(2mD)^{1/2}} = \left(\frac{k_b K_R}{2D}\right)^{1/2},$$

$$\xi_p = \frac{A_w}{K_R} = \frac{5k_n a b(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c}\right)^{b+2}.$$

Здесь $\lambda_B = \hbar/(2mD)^{1/2}$ — длина волны де Бройля для атома.

Заметим, что расчеты активационных параметров для других веществ также показали наличие эффекта „барической туннельной самодиффузии“: для ОЦК-железа $(V/V_0)_{\min} = 0.0549$ [12], для ГПУ кристаллов из молекул параводорода (p-H₂) и ортодейтерия (o-D₂) получилось $(V/V_0)_{\min} = 0.7511$ и 0.6722 соответственно [17].

Отметим, что на возможность перехода вещества в состояние квантовой жидкости при сверхсильном сжатии кристалла в области низких температур было указано в [18].

Вместе с тем если величина сжатия меньше значения $(V/V_0)_{fr} > (V/V_0)_{\min}$, то поверхностная энергия имеет отрицательное значение. В таких условиях кристалл стремится любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: свободную или межкристаллитную. Это ведет к усилению процессов, приводящих к фрагментации кристалла. Флуктуационно отделившийся от кристалла и образовавший поверхность (свободную или межкристаллитную) домен в таких условиях будет испытывать дополнительное „поверхностное“ давление (давление Лапласа) [6,19], которое тем больше, чем меньше размер домена. Это „поверхностное“ давление еще более сожмет флуктуационно отделившийся домен. Это приведет к самосжатию образующихся при

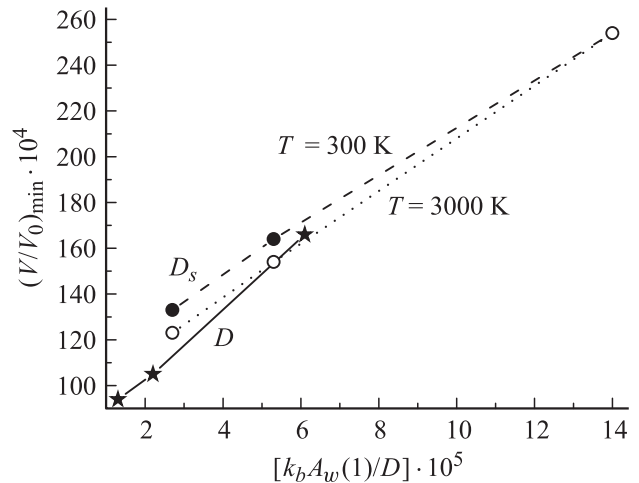


Рис. 6. Корреляция относительного объема в точке минимума коэффициента самодиффузии $(V/V_0)_{\min}$ из табл. 3 и величины $k_b A_w(1)/D$ из табл. 1 для алмаза, кремния и германия. Звездочки, соединенные сплошной линией, результаты, полученные с потенциалом (11) при использовании величины D . Кружки — результаты, полученные с потенциалом (11) при использовании D_s : сплошные кружки, соединенные пунктиром, получены при $T = 300$ К, полые кружки, соединенные точечной линией, получены при $T = 3000$ К.

фрагментации доменов и к освобождению некоторого пространства между ними. Образующееся при этом „дисперсное“ состояние вещества будет текучим, подобно жидкой фазе: оно примет форму сосуда, в котором находится. Вязкость „дисперсного“ состояния будет тем меньше, чем больше сжимающее давление и чем меньше средний размер доменов. Таким образом, при сверхвысоких давлениях реализуется экзотермический процесс диспергирования макрокристалла на домены, который, с одной стороны, приводит к росту плотности образующихся доменов, а с другой — к уменьшению вязкости образовавшейся „дисперсной“ среды [20]. Кроме этого, образовавшаяся при барической фрагментации „дисперсная“ среда будет иметь теплоемкость, отличную от теплоемкости кристалла той же плотности. Особенно заметно эта разница теплоемкостей должна проявляться при низких температурах ($T \ll \Theta$), как это показано в [21]. Можно полагать, что обнаруженная недавно разность теплоемкостей между микрокристаллическим и аморфно-нанокристаллическим состояниями сплава Ni_{50.5}Ti_{49.5} [22] обусловлена именно сильно развитой межкристаллитной поверхностью в пластически деформированном кручении сплава.

Легко понять, что при фрагментации возрастает роль межкристаллитной самодиффузии [8], что неизбежно ведет к росту эффективного коэффициента самодиффузии. Например, при высоких температурах (близких к температуре плавления) у всех металлов при $P = 0$ величина коэффициента межкристаллитной самодиффузии практически равна коэффициенту самодиффузии в объеме жидкого металла: $D_g \cong 10^{-5}$ см²/с. При переходе

к нанокристаллическим средам коэффициент самодиффузии возрастает еще более [8].

Поэтому полученные здесь результаты для изотерм $D_f(V/V_0)$ справедливы при $V/V_0 > (V/V_0)_{fr}$. Данные значения функций $\sigma(V/V_0, T) > 0$ и $D_f(V/V_0, T)$ можно использовать при прогнозе как условий образования трещины, так и для изучения кинетики развития трещины в различных $P-T$ -условиях. А результаты для $D_f(V/V_0, T)$, полученные в области фрагментации, т.е. при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$, можно считать минимально возможными, справедливыми при отсутствии барической фрагментации. Отклонение измеренной при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ изотермической зависимости $D_f(V/V_0)$ от полученной здесь зависимости можно использовать как для индикации барической фрагментации, так и для оценки роли межкристаллитной самодиффузии в эффективной подвижности атомов по „дисперсной“ среде.

Отметим, что образовать вакансию или делокализовать атом можно только путем разрыва межатомных связей, т.е. для расчета активационных параметров для алмаза, кремния и германия логично использовать межатомный потенциал с D_s . Но создать новую поверхность можно как путем разрыва кристалла, так и путем упругой деформации формы кристалла. Поэтому для расчета поверхностных свойств данных полупроводниковых кристаллов необходимо использовать как величину D_s (если поверхность образуется при необратимом разрыве межатомных связей), так и величину D (если поверхность образуется при обратимой упругой деформации формы кристалла сжатием или растяжением). Это необходимо учитывать как при изучении разрушения полупроводниковых кристаллов, так и при деформации формы нанокристаллов.

Заключение

1. Разработана методика и рассчитаны изотермические зависимости активационных параметров для алмаза, кремния и германия при всестороннем сжатии до $V/V_0 = 0.001$ и при $T = 300$ и 3000 К.

2. Показано, что если при $V/V_0 > (V/V_0)_{min}$ происходит подавление активационных процессов при изотермическом сжатии и их усиление при изохорическом нагреве, то при $V/V_0 < (V/V_0)_{min}$ происходит усиление активационных процессов в кристалле при изотермическом сжатии, и здесь активационные параметры не зависят от температуры. Это обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннелированию атома в соседние ячейки.

3. Разработана методика и рассчитаны изотермические зависимости удельной поверхностной энергии и ее изохорной производной по температуре для грани (100) алмаза, Si и Ge при всестороннем сжатии до $V/V_0 = 0.001$ и при $T = 300$ и 3000 К.

4. Показано, что при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно

стимулировать процесс фрагментации кристалла, который, с одной стороны, приводит к росту плотности образующихся доменов, а с другой — к уменьшению вязкости образовавшейся „дисперсной“ среды и к росту в ней подвижности атомов.

Автор благодарит Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедова, З.М. Сурхаеву и М.М. Гаджиеву за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

Список литературы

- [1] Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- [2] Савенков Г.Г., Груздков А.А., Баракхин Б.К., Лебедева Н.В. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 59–64.
- [3] Mattoni A., Ippolito M., Colombo L. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. N 22. P. 224 103 (7).
- [4] Магомедов М.Н. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 10. С. 1153–1164.
- [5] Магомедов М.Н. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 3. С. 289–301.
- [6] Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [7] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 383 с.
- [8] Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.
- [9] Магомедов М.Н. // Журн. неорганич. хим. 2004. Т. 49. № 12. С. 2057–2067.
- [10] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.
- [11] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [12] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 71–78.
- [13] Dewaele A., Datchi F., Loubeyre P., Mezouar M. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. N 9. P. 094 106 (9).
- [14] Темроков А.И. Экстремальные состояния вещества / Под ред. В.Е. Фортова, Е.А. Кузьменкова. М.: ИВТАН, 1991. С. 340–344.
- [15] Кяров А.Х., Темроков А.И., Хаев Б.В. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 3. С. 386–390.
- [16] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 10. С. 64–71.
- [17] Магомедов М.Н. // XXXVI Собрание по физике низких температур (НТ-36): Тезисы докл. 2–6 июля 2012 г. СПб.: ФТИ. 2012. 324 с. (С. 25–26.)
- [18] Марченко В.И. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. № 4. С. 245–246.
- [19] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1206–1214.
- [20] Фатеев Е.Г. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 2. С. 53–56.
- [21] Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 99–104.
- [22] Коуров Н.И., Королев А.В., Пушин В.Г. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 4. С. 828–830.