

03.07.13

О хрупкости элементарных полупроводников

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2022 г.

Принята к публикации 18 ноября 2022 г.

Показано, что хрупкость однокомпонентного ковалентного кристалла (алмаз, Si, Ge) обусловлена „двуличностью“ парного потенциала межатомного взаимодействия для упругой (обратимой) и для пластической (необратимой) деформации. Это приводит к тому, что удельная поверхностная энергия при пластической деформации ковалентного кристалла более чем в два раза меньше удельной поверхностной энергии при упругой деформации. Поэтому при малой деформации ковалентного кристалла энергетически выгоднее создать поверхность необратимым путем разрыва, чем обратимым путем ее упругого растяжения. Указано, что хрупко-пластичный переход в однокомпонентном ковалентном кристалле сопровождается металлизацией ковалентных связей на поверхности. Показано, что температура хрупкопластичного перехода (T_{BDT}) для однокомпонентных ковалентных кристаллов под статической нагрузкой имеет верхний предел $T_{BDT}/T_m < 0.45$, где T_m — температура плавления.

Ключевые слова: межатомная ковалентная связь, хрупкость, пластичность, элементарные полупроводники, хрупкопластичный переход.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54292.521

1. Введение

Хрупкость — это свойство материала разрушаться без образования заметных остаточных деформаций. Для хрупких материалов удлинение при разрыве не превышает 2–5%, а в ряде случаев измеряется долями процента. Элементарные полупроводники: алмаз (C-dia), кремний (Si), германий (Ge), характерны своей хрупкостью, что связано с ковалентным характером химической связи [1–5]. Температура хрупкопластичного перехода (T_{BDT}) у них разная, но хрупкость сохраняется до температур, значительно больших относительно температуры плавления (T_m), чем у металлов [4]. При этом температура хрупкопластичного перехода тем выше, чем меньше доля металлической связи

$$T_{BDT}(C\text{-dia}) > T_{BDT}(Si) > T_{BDT}(Ge).$$

При температурах выше T_{BDT} материал разрушается пластично, ниже T_{BDT} — хрупко. В зависимости от наличия дефектов и примесей, от скорости деформации и от освещенности образца значение T_{BDT} в элементарных полупроводниках может меняться в широком диапазоне температур [1–6]. Например, для Si получено [6]:

$$0.32 \leq \frac{T_{BDT}}{T_m} \leq 0.7.$$

Природа хрупкости элементарных полупроводников до сих пор не ясна [5–10]. Более того, неясно — почему при изгибе этих кристаллов в области $T < T_{BDT}$ трещина образуется без заметного пластичного течения?

Существующие теории хрупкого разрушения основаны на результатах классической обратимой теории упругости с малыми деформациями [7–10]. При рассмотрении вопроса о распространении трещины в объеме вещества, в этих теориях, обычно не затрагивается проблема начального возникновения трещины. Существующие теории не учитывают, что упругая деформация — это обратимый процесс, а образование трещины — это процесс необратимый. При этом, трещина, как правило, зарождается не в объеме, а на поверхности деформируемого тела. Именно условия на поверхности вещества определяют его хрупкопластичные свойства (эффект Ребиндера) [11]. На это указывает и изменение хрупкопластичных свойств полупроводниковых кристаллов при освещении их поверхности светом [8].

В ранних работах предполагалось, что переход от хрупкого к пластичному разрушению кристалла определяется возникающими при деформации линейными дефектами: дислокациями [2–4]. Однако дислокации, как и другие менее энергоемкие дефекты (вакансии, междоузельные атомы, и др.) распространяются в объеме кристалла. Они сопровождают рост уже существующей трещины, экранируя ее, и влияют на скорость ее распространения. Но объяснить причину зарождения трещины на поверхности кристалла дислокационная модель так и не смогла, как и не смогла предложить метод расчета температуры хрупко-пластичного перехода в однокомпонентных ковалентных кристаллах [7–10]. Кроме того, дислокационная модель не может объяснить хрупкость стекла либо керамики, ибо дислокация (как красная,

так и винтовая) это линейный дефект кристаллической решетки.

Поэтому в данной работе предлагается новый подход к данной проблеме. В данной работе на основе модели парной ковалентной связи предложенной в [12] объяснены причины как возникновения трещины на поверхности кристалла полупроводника при $T < T_{BDT}$, так и его переход в пластичное состояние при $T > T_{BDT}$. При этом здесь не будет использовано предположение о резкой генерации дислокаций (либо других дефектов) при температуре хрупко-пластичного перехода.

2. Энергия парной межатомной ковалентной связи

Представим парное межатомное взаимодействие в однокомпонентном кристалле в виде потенциала Ми–Леннард-Джонса, который имеет следующий вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — численные параметры.

Так как для элементов подгруппы углерода энергия „нулевых колебаний“ атомов на два-три порядка меньше, чем энергия межатомной связи, то для определения параметров r_0 , b и a можно с хорошей точностью использовать выражения вида [12,13]:

$$r_0 = \left(\frac{6k_p V_{00}}{\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad b = 6\gamma_{00} - 2, \quad (2)$$

$$a = 3[B'(P)_{00} - 2] - b.$$

Здесь V — молярный объем, N_A — число Авогадро, k_p — коэффициент упаковки структуры, $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$ — параметр Грюнайзена, Θ — температура Дебая, $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ — изотермический модуль упругости, $B'(P) = (\partial B/\partial P)_T$ — производная модуля упругости по давлению. Индекс „00“ означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления, т.е. при $T = 0$ К и $P = 0$.

Глубину потенциальной ямы можно определить двумя способами: из модуля упругости B_{00} , и из энергии атомизации (на атом) L_{00} при $T = 0$ К и $P = 0$ [12,13]:

$$D_b = \frac{18B_{00}V_{00}}{k_n a b N_A} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_{00}}{k_n/2}, \quad (3)$$

где k_n — первое координационное число, $\Delta D = D_b - D_s$ — разница между результатами.

Для металлов величины D_b и D_s , как правило, совпадают, т.е. $\Delta D = 0$. Однако для ковалентных кристаллов $D_b \gg D_s$, как это показано в табл. 1. Причем величина ΔD при переходе от алмаза к Si, Ge и α -Sn последовательно уменьшается с ростом массы атома (m),

Таблица 1. Определенные из выражений (2) и (3) параметры межатомного потенциала (1), и рассчитанные из них значения ΔD и $d = \Delta D - (D_b/2)$

Element <i>m</i> , a.m.u.	r_0 , Å	b	a	D_b , eV	D_s , eV	ΔD , eV	d , eV	$\Delta D/D$
C-dia 12.01	1.545	3.79	2.21	8.43	3.68	4.75	0.535	1.291
Si 28.09	2.351	4.00	2.48	5.54	2.32	3.22	0.450	1.388
Ge 72.59	2.450	4.30	2.75	4.03	1.94	2.09	0.075	1.077
α -Sn 118.7	2.798	4.43	2.79	3.15	1.56	1.59	0.015	1.019
Pb 207.2	3.500	14.2	2.38	0.378	0.338	0.04	-0.149	0.118

и для свинца становится близкой к нулю: $\Delta D(\text{Pb}) \approx 0$ (см. табл. 1). Для C-dia, Si, Ge и α -Sn выполняется: $\Delta D = (D_b/2) + d \approx D_b/2$. Поэтому парную межатомную связь в ковалентном кристалле можно представить в виде двух связей, каждая из которых образована валентным электроном каждого из взаимодействующих атомов [12]. Два обобщенных в ковалентной связи электрона осуществляют по две связи: со „своим“ (сильная связь) и с „чужим“ (слабая связь) ионом. На основании этого ковалентную связь между парой атомов можно представить в виде двух звеньев, схема которых показана на рис. 1.

На рис. 1 схематично изображена симметричная двойная межатомная связь (которая состоит из двух асимметричных одиночных связей), образуемая двумя обобщенными валентными электронами. Энергия всей парной межатомной связи равна: $D_b = D_s + \Delta D = D_s + (D_b/2) + d = 2(D_s + d)$. Энергия одиночной связи равна: $D_b/2 = D_s + d$. Здесь $D_s/2 = L_{00}/k_n$ — энергия одиночной слабой связи, т.е. это энергия связи обобщенного в ковалентной связи электрона с „чужим“ ионом. Схематично данная связь изображена сплошной линией: $A_1 - e_2$ или $A_2 - e_1$. Величина $\Delta D/2 = (D_s/2) + d$ — энергия одиночной сильной связи, т.е. это энергия связи электрона со „своим“ ионом. Эта связь изображена двойной (сплошной и штриховой)

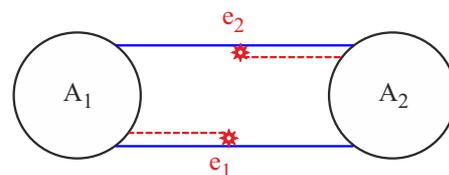


Рис. 1. Схема парной межатомной связи в ковалентном кристалле.

линией: $A_1 = e_1$ или $A_2 = e_2$, где сплошной линией изображена величина $D_s/2$, а штриховая линия изображает разницу между энергиями сильной и слабой связей, т.е. это разница в энергиях связи электрона со „своим“ и с „чужим“ ионом: $d = \Delta D - (D_b/2) - D_s = (\Delta D - D_s)/2$. Энергия одиночной связи, осуществляемая каждым, обобщенным в ковалентной связи, валентным электроном, равна: $D_b/2 = (L_{00}/k_n) + (\Delta D/2) = D_s + d$. При металлизации ковалентной связи звенья, связывающие электроны со „своими“ ионами (двойные линии $A_1 = e_1$ и $A_2 = e_2$, энергия которых равна $\Delta D = D_s + 2d$) разрываются, и остается только одна металлическая связь, т.е. одна сплошная линия A_1-A_2 , энергия которой равна D_s .

Как было показано нами ранее в [14–18], при упругой (обратимой) деформации ковалентного кристалла работает одновременно сильные и слабые звенья ковалентной связи и глубина потенциала (1) равна D_b . Именно из значения D_b и необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая, коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала (1) определяется величиной D_s . Поэтому из величины D_s определяются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации L_{00} , удельная поверхностная энергия, энергия образования вакансий и самодиффузии. Как было показано в [15] для полупроводниковой фазы Si или Ge уравнение состояния описывается на основе межатомного потенциала упругого типа, а для барически металлизированных фаз Si или Ge — на основе межатомного потенциала пластического типа. Именно из-за указанной „двуличности“ парного потенциала межатомного взаимодействия для ковалентного кристалла до сих пор не удалось предложить единого межатомного потенциала на основе более сложных (чем (1)) функционалов, которые включают в себя большее чем потенциал (1) число подгоночных параметров [5,16].

3. Условие возникновения трещины

Если при бесконечно малом изгибе ковалентного кристалла создается новая поверхность, то создать этот бесконечно малый прирост площади поверхности δS можно двумя способами.

1. Путем обратимого упругого растяжения поверхности. Тогда удельная (на единицу площади) поверхностная энергия σ_b определится из потенциала упругого типа, т.е. из D_b .

2. Путем необратимого хрупкого разрыва поверхности. Тогда значение σ_s определится из потенциала пластического типа, т.е. из D_s .

Для ковалентного кристалла в первом случае необходимо затратить энергию: $E_b = \sigma_b \delta S$, а во втором: $E_s = \sigma_s \delta S$. Поэтому необходимым условием реализации

хрупкого разрыва является неравенство

$$\Delta E = E_b - E_s = (\sigma_b - \sigma_s) \delta S \geq 0. \quad (4)$$

Условие (4) означает, что создание поверхности путем хрупкого разрыва становится энергетически выгоднее, чем путем упругой деформации. Условие (4) также указывает на наличие у системы двух энергетических уровней, т.е. помимо упругой деформации у системы есть возможность создать поверхность и путем разрыва. Для равновесного металлического монокристалла, т.е. в котором нет метастабильных напряженных или наноструктурированных областей, выполняется $\Delta E = 0$.

Достаточным условием реализации хрупкого разрыва является неравенство

$$\Delta E = (\sigma_b - \sigma_s) \delta S \geq \sigma_s \delta S. \quad (5)$$

Условие (5) означает, что выигрыш в энергии при хрупком разрыве оказывается большим, чем энергия необходимая для создания новой поверхности. Очевидно, что чем больше величина: $\Delta E / (\sigma_s \delta S) = (\sigma_b - \sigma_s) / \sigma_s$, тем больше вероятность хрупкого разрушения ковалентного кристалла при его деформации.

Таким образом, исходя из (5), температуру хрупкопластического перехода можно определить из условия

$$\sigma_b(T_{BDT}) = 2\sigma_s(T_{BDT}). \quad (6)$$

Используя межатомный потенциал (1) и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, а также применяя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, для удельной поверхностной энергии грани (100) кристалла было получено выражение [17–19]:

$$\sigma(100) = -\frac{k_n D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} \left[U(R) + \frac{18\gamma}{b+2} \frac{k_B \Theta_E}{D k_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, $R = r_0/c$ — линейная плотность, $c = (6k_p v / \pi)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, $v = V/N$ — удельный (на атом) объем, $\alpha = \pi / (6k_p)$, Θ_E — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [13]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, другие функции имеют вид

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (8)$$

Используя межатомный потенциал (1) и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, температуру Дебая можно определить в виде [20]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (9)$$

Таблица 2. Рассчитанные с помощью (7)–(11) значения удельной поверхностной энергии грани (100) при $T = 0\text{ K}$ и $P = 0$. (Значение σ_b рассчитано из D_b , а величина σ_s — из D_s . В нижних строках представлены экспериментальные и теоретические (в скобках) оценки удельной поверхностной энергии грани (100) из работ [21-26])

Crystal	σ_b , 10^{-3} J/m^2	σ_s , 10^{-3} J/m^2	$\sigma_b - \sigma_s$, 10^{-3} J/m^2	$(\sigma_b - \sigma_s)/\sigma_s$
C-dia [17]	14025.0	6104.5	7920.50	1.297
Experiment and (theory)	(9720 _{ideal} – 5710 _{recons}) ¹⁾ [23], (6231.9 _{ideal} – 4969.1 _{recons}) ¹⁾ [24], (4458) [26]			
Si [18]	4001.10	1673.42	2327.68	1.391
Experiment and (theory)	2130 [21], 1360 [22], (2390 _{ideal} – 1410 _{recons}) ¹⁾ [23], (1879.8 _{ideal} – 1010.9 _{recons}) ¹⁾ [24], (1280) [25], (1314) [26]			
Ge [19]	2681.50	1290.32	1391.18	1.078
Experiment and (theory)	1835 [21], (1710 _{ideal} – 1000 _{recons}) ¹⁾ [23], (1657.2 _{ideal} – 883.1 _{recons}) ¹⁾ [24], (870) [25], (1002) [26]			

Примечание. ¹⁾ Расчетные поверхностные энергии идеальных (нерелаксированных) и реконструированных (релаксированных) поверхностей (100).

где функция A_w учитывает энергию „нулевых колебаний“ атомов в кристалле

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b + 1)}{144(b - a)} \left(\frac{r_0}{c}\right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}. \quad (10)$$

Здесь: m — масса атома, \hbar — постоянная Планка.

Из формулы (9) выражение для параметра Грюнайзена имеет вид:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)}, \quad (11)$$

где введена функция: $X_w = A_w \xi / \Theta$, которая определяет роль квантовых эффектов.

Формулы (7), (9) и (11) были апробированы для многих веществ при различных температурах и давлениях, и показала хорошее согласие с экспериментальными оценками удельной поверхностной энергии [14,17–19], температуры Дебая и параметра Грюнайзена [20]. Поэтому эти формулы были использованы нами для расчета функций $\sigma_b(T)$ и $\sigma_s(T)$.

4. Температура хрупкопластичного перехода

Как было показано в [14,17–19], реальное значение удельной поверхностной энергии для кристалла с ковалентной связью необходимо определять из величины D_s . Рассчитанные таким путем значения σ_s хорошо

согласуются с экспериментальными и теоретическими (в скобках) оценками удельной поверхностной энергии, представленными для каждого кристалла в нижних строках табл. 2. Как видно из табл. 2, рассчитанная исходя из значения D_b „упругая“ удельная поверхностная энергия $\sigma_b(T = 0\text{ K})$ много больше экспериментального значения.

При изобарическом росте температуры в результате термической металлизации ковалентной связи функция $\sigma_b(T)$ уменьшается. Поэтому для ее определения можно использовать следующее выражение:

$$\sigma_b(T) = \sigma_b(0) \left[1 - \exp \left(- \frac{H_s}{k_B T} \right) \right], \quad (12)$$

где H_s — энергия, необходимая для металлизации ковалентной связи на поверхности кристалла.

При температуре плавления (T_m) из-за полной металлизации ковалентной связи в объеме кристалла функция $\sigma_b(T)$ должна удовлетворять условию

$$\sigma_b(T_m) = \sigma_s(T_m). \quad (13)$$

Из (12) и (13) можно получить выражения

$$H_s = -k_B T_m \ln \left[1 - \frac{\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} \right],$$

$$\sigma_b(T) = \sigma_b(0) \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} \right]^{T_m/T} \right\}. \quad (14)$$

Таблица 3. Значения температуры плавления из [27], значения $\sigma_s(T_m)$, рассчитанные для твердой фазы (первая строка) и экспериментальные оценки для жидкой фазы (вторая строка), значения T_{BDT} рассчитанные по формуле (15) при $\Delta = 0$ и экспериментальные оценки температуры хрупко-пластичного перехода из [1-4]

Crystal	T_m [27], К	$\sigma_s(T_m)$, 10^{-3} J/m ²	$\sigma_s(T_m)/\sigma_b(0)$	H_s , eV	T_{BDT}/T_m	T_{BDT} , K calculated	T_{BDT} , K experimental
C-dia	4235 ¹	4975	0.355	0.160	0.354	1501	1470–1615 [1,4]
		~ 2805 ²	~ 0.2 ²	0.073	0.437	1850	
Si	1685	1565	0.391	0.072	0.325	548	820–1225 [2,4]
		746 [28] ³	0.186	0.029	0.442	745	
Ge	1210	1216	0.455	0.063	0.254	308	630–695 [3,4]
		605 [28] ³	0.226	0.027	0.426	516	

Примечание. ¹⁾ Теоретическое значение. ²⁾ Прогноз для жидкой фазы. ³⁾ Экспериментальное значение для жидкой фазы при $P = 1$ atm и T_m .

Так как при T_{BDT} выполняется условие (6), то из (14) легко получить формулу

$$\frac{T_{BDT}}{T_m} = \ln \left[1 - \frac{\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} \right] / \ln \left[1 - \frac{2\sigma_s(T_{BDT})}{\sigma_b(0)} \right] = \frac{\ln(1-x)}{\ln(1-2x+\Delta)}. \tag{15}$$

Здесь введены обозначения

$$x = \frac{\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} < 1, \quad \Delta = \frac{2[\sigma_s(T_{BDT}) - \sigma_s(T_m)]}{\sigma_b(0)} \ll 1. \tag{16}$$

В табл. 3 представлены рассчитанные с помощью (15) значения T_{BDT} при $\Delta = 0$. Для расчетов были взяты экспериментальные температуры плавления при $P = 1$ atm из [27]. Величины $\sigma_b(0)$ были взяты из табл. 2. Для определения величины $\sigma_s(T_m)$ были использованы два пути.

1. Расчет величины $\sigma_s(T_m)_s$ для твердого бездефектного кристалла с помощью (7). Эти данные представлены для каждого кристалла в первой строке табл. 3.

2. Использование экспериментального значения для жидкой металлизированной фазы $\sigma(T_m)_l < \sigma_s(T_m)_s$. Эти данные из [28] для каждого кристалла представлены во вторых строках табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что хорошее согласие с экспериментальными значениями для T_{BDT} получается при использовании в (15) экспериментального значения $\sigma(T_m)_l$ для жидкой фазы. Это говорит о том, что ковалентные связи в твердой фазе указанных кристаллов при T_m еще не полностью металлизированы. При этом нужно учесть, что данные расчеты проведены для термодинамически равновесных состояний, т.е. без учета скорости деформации. Как известно из экспериментов [29], с ростом скорости деформации температура хрупкопластичного перехода возрастает.

Отметим, что для доказательства того, что металлизация ковалентных связей на поверхности является

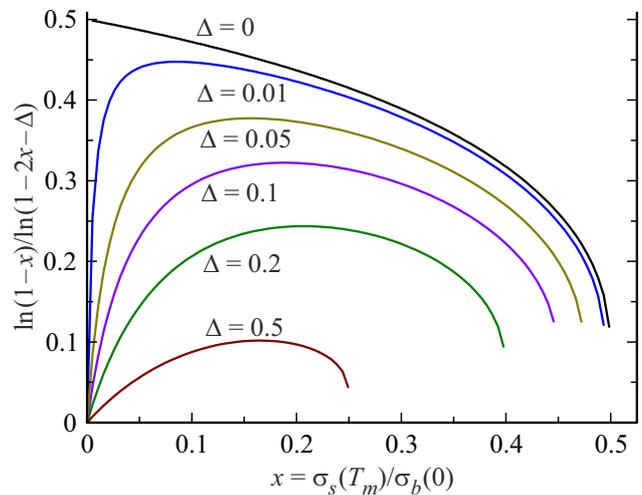


Рис. 2. Изменение функции (15) при различных значениях Δ из (16).

причиной хрупко-пластичного перехода можно привести следующие факты:

1. Величина T_{BDT} для алмаза совпадает с температурой начала интенсивной поверхностной графитизации алмаза в вакууме: 1570–1600 К [1,30].

2. Температуры поверхностной металлизации для Si(100) ($T > 900$ К [31]) и для Ge(110) ($T > 750 \pm 50$ К [32]) очень близки к экспериментальным значениям T_{BDT} для данных кристаллов.

Из данных табл. 2 и 3 следует, что для аргумента x из (15) и (16) выполняются следующие неравенства:

$$0.186 < \frac{\sigma_s(T_m)_l}{\sigma_b(0)} < x = \frac{\sigma_s(T_m)_s}{\sigma_b(0)} < \frac{\sigma_s(0)}{\sigma_b(0)} < 0.482. \tag{17}$$

На рис. 2 показана зависимость функции (15) от аргумента x при значениях Δ из (16) от $\Delta = 0$ до $\Delta = 0.5$. Из рис. 2, а также из (15) и (17) следует, что

для ковалентных кристаллов выполняются условия

$$\max \left[\frac{T_{BDT}}{T_m} \right] = 0.45, \quad \max \left[\frac{\sigma_s(T_{BDT})}{\sigma_b(0)} \right] = 0.5. \quad (18)$$

При этом надо помнить, что данные условия получены для хрупко-пластичного перехода под статической нагрузкой, т.е. при бесконечно малой скорости деформации. С ростом скорости деформации значение T_{BDT}/T_m возрастает [29].

Отметим, что хрупкость закаленных или барически текстурированных поликристаллических металлов при низких температурах также можно объяснить двумя возможными значениями межатомного потенциала. Для среды без межкристаллитных границ (т.е. для идеального равновесного макрокристалла) можно использовать „стабильный“ потенциал (1) с глубиной D_s , которую можно определить из энергии атомизации. Для метастабильной среды с поликристаллической напряженной структурой можно использовать „метастабильный“ потенциал (1) с глубиной D_b , которую можно определить из экспериментального модуля упругости данной метастабильной структурно-напряженной среды. Легко понять, что эти потенциалы приведут к двум разным удельным поверхностным энергиям, для которых можно применить условия (6) и (13). Но значения, представленные в (18) для равновесного ковалентного кристалла, для метастабильного состояния металла могут быть уже другие.

Что касается стекла, то это метастабильное состояние вещества, которое также можно рассматривать как наноструктурированный монокристалл [33].

5. Заключение

Предложен новый аналитический (без компьютерного моделирования) метод расчета температуры хрупкопластичного перехода для однокомпонентных ковалентных кристаллов.

Показано, что хрупкость ковалентного кристалла обусловлена „двуличностью“ парного потенциала межатомного взаимодействия для упругой (обратимой) и для пластической (необратимой) деформации.

Показано, что для ковалентного кристалла удельная поверхностная энергия при пластической деформации более чем в два раза меньше удельной поверхностной энергии при упругой деформации. Поэтому при малой деформации ковалентного кристалла энергетически выгоднее создать поверхность путем разрыва, чем путем ее упругого растяжения.

Указано, что хрупкопластичный переход в однокомпонентном ковалентном кристалле сопровождается металлизацией ковалентных связей на поверхности.

Показано, что температура хрупкопластичного перехода для однокомпонентных ковалентных кристаллов под статической нагрузкой имеет верхний предел: $T_{BDT}/T_m < 0.45$.

Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.I. Trefilov, Y.V. Milman, O.N. Grigoriev. Prog. Cryst. Growth Charact. **16**, 225 (1988). DOI: 10.1016/0146-3535(88)90019-6.
- [2] P.B. Hirsch, S.G. Roberts. Phil. Mag. A **64**, 1, 55 (1991). DOI: 10.1080/01418619108206126.
- [3] F.C. Serbena, S.G. Roberts. Acta Metallurgica Mater. **42**, 7, 2505 (1994). DOI: 10.1016/0956-7151(94)90331-x
- [4] A. Giannattasio, S.G. Roberts. Phil. Mag. **87**, 17, 2589 (2007). DOI: 10.1080/14786430701253197.
- [5] A. Mattoni, M. Ippolito, L. Colombo. Phys. Rev. B **76**, 22, 224103 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.224103.
- [6] G. Cheng, Y. Zhang, T.-H. Chang, Q. Liu, L. Chen, W.D. Lu, T. Zhu, Y. Zhu. Nano Lett. **19**, 8, 5327 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01789.
- [7] T. Cheng, D. Fang, Y. Yang. J. Appl. Phys. **123**, 8, 085902 (2018). DOI: 10.1063/1.5017171.
- [8] H. Wang, S.I. Morozov, W.A. Goddard. Phys. Rev. B **99**, 16, 161202 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.161202.
- [9] T. Zhang, F. Jiang, H. Huang, J. Lu, Y. Wu, Z. Jiang, X. Xu, Towards. Int. J. Extreme Manufact. **3**, 2, 022001 (2021). DOI: 10.1088/2631-7990/abdf7.
- [10] G. Sun, X. Feng, X. Wu, S. Zhang, B. Wen. J. Mater. Sci. Technol. **114**, 215 (2022). DOI: 10.1016/j.jmst.2021.10.032.
- [11] П.А. Ребиндер, Е.Д. Шукин. УФН **108**, 9, 3 (1972). DOI: 10.3367/UFNr.0108.197209a.0003 [P.A. Rebinder, E.D. Shchukin. Sov. Phys. Usp. **15**, 5, 533 (1973) DOI: 10.1070/PU1973v015n05ABEN005002]
- [12] М.Н. Магомедов. Журн. неорган. химии **49**, 12, 2057 (2004). [M.N. Magomedov. Russ. J. Inorg. Chem. **49**, 12, 1906 (2004).]
- [13] Э.А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. И.Л., М. (1962). 1148 с. [E.A. Moelwyn-Hughes. Physical Chemistry. Pergamon Press, London(1961). 1333 p.]
- [14] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, 12, 87 (2013). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **58**, 12, 1789 (2013).] DOI: 10.1134/S1063784213120153.
- [15] М.Н. Магомедов. ФТТ **59**, 6, 1065 (2017). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **59**, 6, 1085 (2017).] DOI: 10.1134/S1063783417060142.
- [16] M.N. Esfahani. Solid State Commun. **344**, 114656 (2022). DOI: 10.1016/j.ssc.2022.114656.
- [17] М.Н. Магомедов. ЖТФ **87**, 5, 643 (2017). [M.N. Magomedov. Tech.Phys. **62**, 5, 661 (2017).] DOI: 10.1134/S1063784217050176.
- [18] М.Н. Магомедов. ФТТ **61**, 4, 757 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47426.267 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **61**, 4, 642 (2019). DOI: 10.1134/S106378341904019X]

- [19] М.Н. Магомедов. *Рос. нанотехнологии* **14**, 1–2, 19 (2019). DOI: 10.21517/1992-7223-2019-1-2-19-30 [M.N. Magomedov. *Nanotechnol. Russ.* **14**, 1–2 (2019) 21. DOI: 10.1134/S1995078019010063]
- [20] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **83**, 9, 56 (2013). [M.N. Magomedov. *Tech.Phys.* **58**, 9, 1297. (2013).] DOI: 10.1134/S106378421309020X
- [21] R.J. Jaccodine. *J. Electrochem. Soc.* **110**, 6, 524 (1963). DOI: 10.1149/1.2425806.
- [22] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, D.C. Jacobson. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 11, 1643 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.1643.
- [23] A.A. Stekolnikov, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **72**, 12, 125326 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.125326.
- [24] J.M. Zhang, H.Y. Li, K.W. Xu, V. Ji. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 13, 4128 (2008). DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.12.049.
- [25] R. Tran, Z. Xu, B. Radhakrishnan, D. Winston, W. Sun, K.A. Persson, S.P. Ong. *Sci. Data* **3**, 1, 1 (2016). DOI: 10.1038/sdata.2016.80.
- [26] B. Fu. *Adv. Mater.* **8**, 2, 61 (2019). DOI: 10.11648/j.am.20190802.14.
- [27] R.R. Reeber. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Online Proc. Library (OPL)* **453**, 239 (1996). DOI: 10.1557/PROC-453-239.
- [28] B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov. *Transact. JWRI. Special Issue (Jpn)* **30**, 287 (2001). <https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>
- [29] А.Д. Евстифеев, А.А. Груздков, Ю.В. Петров. *ЖТФ* **83**, 7, 59 (2013). [A.D. Evstifeev, A.A. Gruzdkov, Y.V. Petrov. *Tech. Phys.* **58**, 7, 989 (2013).] DOI: 10.1134/S1063784213070086.
- [30] L. Chen, X. Yang, Q. Huang, C. Fang, A. Shi, R. Liu. *Diamond Rel. Mater.* **95**, 99 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.04.003.
- [31] L. Gavioli, M.G. Betti, C. Mariani. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3869 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3869.
- [32] A. Santoni, L. Petaccia, V.R. Dhanak, S. Modesti. *Surf. Sci.* **444**, 1–3, 156 (2000). DOI: 10.1016/S0039-6028(99)01025-0.
- [33] Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев, А.С. Аронин. *УФН* **192**, 3, 247 (2022). DOI: 10.3367/UFNr.2021.04.038974 [G.E. Abrosimova, D.V. Matveev, A.S. Aronin. *Phys.—Usp.* **65**, 3, 227 (2022). DOI: 10.3367/UFNe.2021.04.038974]

Редактор Т.Н. Василевская