

УДК 621.315.592

Параметры самодиффузии в кристаллах подгруппы углерода

© М.Н. Магомедов[†]Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

(Получена 2 февраля 2009 г. Принята к печати 1 июля 2009 г.)

Рассчитаны параметры самодиффузии в кристаллах элементов подгруппы углерода: C, Si, Ge, α -Sn, Pb. Показано, что учет квантовых эффектов в делокализации атомов приводит к тому, что при низких температурах (меньших температуры Дебая) параметры самодиффузии сильно зависят от температуры, причем энтропия самодиффузии отрицательна: $s_d < 0$. С ростом температуры функция s_d переходит в положительную область значений. Без каких-либо подгоночных параметров рассчитаны все термодинамические параметры самодиффузии полупроводниковых кристаллов подгруппы углерода. Изучена зависимость параметров самодиффузии от температуры при изобарическом нагреве кристаллов подгруппы IVa от $T = 0$ К до температуры плавления. Получено хорошее согласие как с экспериментальными, так и с теоретическими оценками других авторов. Обсуждена корреляция энтропии с энтальпией самодиффузии и корреляции объема и энтропии самодиффузии на всем температурном интервале.

1. Введение

Теоретическое изучение самодиффузии в кристаллах подгруппы углерода (C-diam, Si, Ge, α -Sn, Pb) проблематично, из-за того что методы расчета, которые хорошо работают в случае металлов, инертных газов и ионных соединений, оказываются некорректными применительно к кристаллам с ковалентным типом связи. С одной стороны, это связано с тем, что природа межатомного взаимодействия в этих кристаллах до конца не ясна [1,2], с другой стороны, неясен доминирующий механизм самодиффузии в алмазоподобных кристаллах [3]. В этих полупроводниковых кристаллах температура Дебая Θ сравнительно большая (например, для алмаза $\Theta = 2230$ К [4]), и использование для них приближения $T/\Theta \gg 1$ (которое обычно используют при расчетах самодиффузии [5–7]) не вполне корректно. Здесь T — температура. Вместе с тем подгруппа IVa уникальна по той причине, что именно в ней осуществляется переход от ковалентной связи к металлической. Поэтому корректное изучение закономерностей самодиффузии в подгруппе IVa позволит понять фундаментальные законы химической связи в кристаллах. Решению этих вопросов и посвящена данная работа.

2. Модель кристалла с вакансиями и миграцией атомов

Рассмотрим одноатомный кристалл, содержащий N атомов и имеющий объем V . Моделируя с единых позиций твердое и жидкое состояние вещества, аналогично тому как это было в [8], будем представлять систему как виртуальную структуру из $N + N_v$ ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны. При этом будем

полагать, что структура из $N + N_v$ ячеек аналогична структуре кристаллической решетки данного вещества. Это так называемое „изоструктурное приближение решеточной модели“. Кроме этого, будем считать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном (L) и в делокализованном (D). В L -состоянии атом локализован в ячейке виртуальной решетки и имеет только колебательные степени свободы. В D -состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Атомы в L - или D -состоянии будем называть L - или D -атомами.

Атом переходит из L - в D -состояние (т.е. начинается миграция), когда его скорость позволяет ему за полпериода колебания в L -состоянии $\tau/2$ пройти расстояние, равное радиусу области доступности для D -атома в безвакансионной, несрелаксировавшей решеточной структуре: $\lambda_3/2 = c_0/(2k_y^{1/3})$, где $c_0 = (6k_y/\pi\rho)^{1/3}$ — размер ячейки в безвакансионной системе, k_y — коэффициент упаковки виртуальной 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

$$c = [6k_y V/\pi(N + N_v)]^{1/3} = c_0(1 - \phi)^{1/3}, \quad (1)$$

где ϕ — вероятность обнаружить вакансию в виртуальной структуре из $N + N_v$ ячеек:

$$\begin{aligned} \phi &= N_v/(N + N_v) = 1 - \operatorname{erf}[(E_v/k_B T)^{1/2}] \\ &= \operatorname{erfc}[(E_v/k_B T)^{1/2}], \end{aligned} \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, интеграл вероятностей имеет вид [9]

$$\operatorname{erf}(x) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (3)$$

[†] E-mail: mahmag@iwt.ru

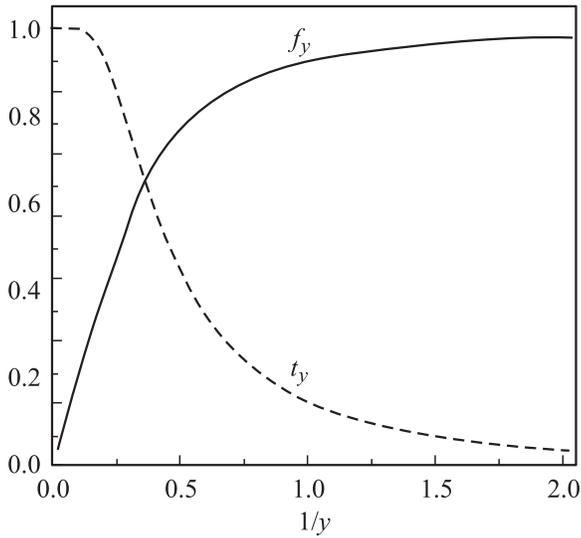


Рис. 1. Поведение функции f_y из (6) и ее логарифмической производной t_y от относительной температуры ($1/y = T/\Theta_{E_0}$): $f_y = (2/y)[1 - \exp(-y)]/[1 + \exp(-y)]$ — толстая линия; $t_y = -(\partial \ln f_y / \partial \ln y) = 1 - 2y \exp(-y)/[1 - \exp(-2y)]$ — пунктир. Легко видеть, что при $T/\Theta_{E_0} > 2$ для функций можно принять: $f_y \cong 1$, $t_y \cong 0$. Но при $T/\Theta_{E_0} < 0.4$ для функции f_y имеем линейную зависимость: $f_y \cong 2T/\Theta_{E_0}$. При $T/\Theta_{E_0} < 0.2$ можно принять $t_y \cong 1$.

Энергия создания вакансии в виртуальной решеточной структуре E_v равна

$$E_v = E_L / \{1 + x[(C_D E_L / k_B T) - 1]\}, \quad (4)$$

$$E_L = (f_y m / k_3^0)(c_0 k_B \Theta_{E_0} / 2\hbar)^2, \quad C_D = 4k_3^0 / 3k_y^{2/3}, \quad (5)$$

где k_3^0 — число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому, \hbar — постоянная Планка, m — масса атома, Θ_{E_0} — температура Эйнштейна в безвакансионном кристалле из L -атомов (т.е. при $\phi = 0$, ибо λ_3 определяется для такой системы), функция f_y учитывает квантовые эффекты и имеет вид (рис. 1)

$$f_y = (2/y)[1 - \exp(-y)]/[1 + \exp(-y)], \quad y = \Theta_{E_0}/T. \quad (6)$$

Доля D -атомов будет определяться как доля атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения E_d — энергии делокализации (т.е. энергии, необходимой для перехода атома из L - в D -состояние [10,11]):

$$x(\rho, T) = N_d(\rho, T)/N = (2/\pi^{1/2}) \int_{E_d/k_B T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ = 2(E_d/\pi k_B T)^{1/2} \exp(-E_d/k_B T) + 1 - \operatorname{erf}[(E_d/k_B T)^{1/2}]. \quad (7)$$

Для того чтобы атом перешел из локализованного (L -) в делокализованное (D -) состояние, его скорость должна

быть не менее чем $v_m = \lambda_3/\tau$, где τ — период колебания L -атома в ячейке. Именно начиная с такой скорости, атом успевает совершить диффузионный перескок из ячейки в вакансию. Так как для эйнштейновской модели кристалла период колебания атома в ячейке равен [12] $\tau = 2\pi\hbar/k_B\Theta_{E_0}$, то функцию E_d можно определить в виде

$$E_d = (3/2)mv_m^2 f_y = (3/2)m[\lambda_3/\tau]^2 f_y \\ = C_{ld} E_L = E_{d1} f_y, \quad (8)$$

$$E_{d1} = E_d(f_y = 1) = (3/8)k_y^{-2/3} m(3c_0 k_B \Theta_0 / 4\pi\hbar)^2, \quad (9)$$

где Θ — температура Дебая: $\Theta = (4/3)\Theta_E$ [13]; $C_{ld} = 3k_3^0/2\pi^2 k_y^{2/3} = (9/8\pi^2)C_D$, зависимость параметров C_{ld} и C_D от величины первого координационного числа представлена на рис. 2.

Здесь функция f_y возникает из-за того, что в общем случае классическая величина предела интегрирования $E_d(\infty)/k_B T$ должна быть заменена отношением $E_d/2\langle E_k \rangle$, где $\langle E_k \rangle$ — средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы атома системы. В классическом случае: $\langle E_k \rangle = k_B T/2$ [14, с. 95]. Но с учетом квантовых эффектов (а делокализация — это переход от квантового движения атома в ячейке к классическому переносу по всему объему системы) необходимо ввести множитель: $f_y = k_B T/2\langle E_k \rangle$.

Вплоть до температуры плавления T_m для большинства веществ (кроме квантовых и криокристаллов) выполняется неравенство $E_d > E_v > k_B T_m$. Поэтому интеграл вероятностей в (2) и неполную γ -функцию в (7) на всем температурном интервале от 0К до T_m можно

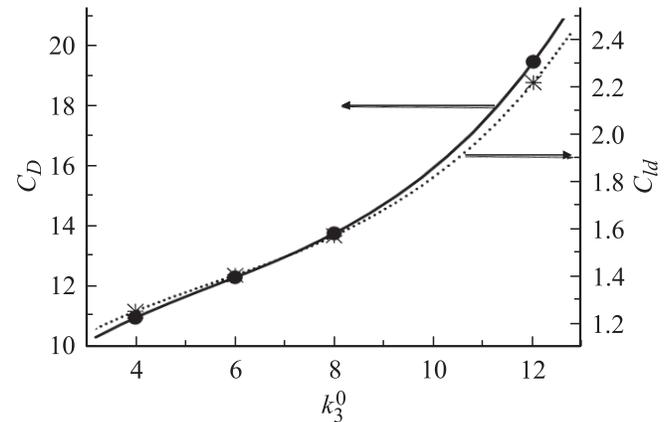


Рис. 2. Зависимость параметров $C_{ld} = 3k_3^0/2\pi^2 k_y^{2/3}$ (звездочки, точечная линия и правая шкала) и $C_D = 4k_3^0/3k_y^{2/3}$ (точки, сплошная линия и левая шкала) от значения k_3^0 для четырех кубических структур: ГЦК, ОЦК, ПКУ и алмазной упаковки. Зависимости с коэффициентом достоверности $R_{cor} = 1$ описываются полиномами третьей степени: $C_{ld} = 0.6899 + 0.21575k_3^0 - 0.02497(k_3^0)^2 + 0.00147(k_3^0)^3$, $C_D = 6.0534 + 1.89236k_3^0 - 0.21895(k_3^0)^2 + 0.01291(k_3^0)^3$.

аппроксимировать формулами аррениусовского типа [9]:

$$\phi \cong (k_B T / \pi E_v)^{1/2} \exp(-E_v / k_B T),$$

$$x \cong 2(E_d / \pi k_B T)^{1/2} \exp(-E_d / k_B T) [1 + (k_B T / 2E_d) - (k_B T / 2E_d)^2 - \dots] \cong 2(E_d / \pi k_B T)^{1/2} \exp(-E_d / k_B T). \quad (10)$$

В наших работах [8,10,11,15] было показано, что вышеописанный формализм позволяет изучить активационные параметры от 0 К и до перехода в жидкую фазу. Причем, как легко видеть, параметры образования вакансий взаимосвязаны с параметрами самодиффузии, что логически и понятно. В данной работе этот формализм будет конкретизирован для расчета параметров самодиффузии в кристаллах подгруппы углерода.

3. Метод расчета коэффициента самодиффузии в кристалле

Коэффициент диффузии D_f равен числу атомов, переносимому через перпендикулярную выбранному направлению единичную площадку в единицу времени, при единичном в данном направлении градиенте концентрации. Таким образом, число атомов, перенесенное через площадь S_{kr} за время t при градиенте концентрации $\text{grad}(N_c)$, равно

$$M_{tr} = -D_f S_{kr} t \text{grad}(N_c). \quad (11)$$

Это первый закон Фика (Fick) для стационарного потока [5, с.9]. Знак минус указывает на то, что вектор потока вещества противоположен вектору градиента скалярного поля концентрации.

Рассмотрим для простоты случай „плоской самодиффузии“, т.е. когда поток атомов направлен в направлении, перпендикулярном плоскости сечения. Тогда для градиента концентрации вакансий на расстоянии области доступности D -атома, $\lambda_3 = c_0 / k_y^{1/3}$, можно принять

$$-\text{grad}(N_c) = (1/\lambda_3) [(1/\lambda_3)^3 - \phi(1/\lambda_3)^3] = (1 - \phi) / \lambda_3^4 = (1 - \phi) k_y^{4/3} / c_0^4. \quad (12)$$

Таким образом, выражение (1) сводится к виду

$$M_{tr} = S_{kr} k_y^{4/3} D_f (\tau/2) [(1 - \phi) / c_0^2], \quad (13)$$

где для модели кристалла Эйнштейна период колебания атома в безвакансионной (ибо λ_3 определяется для такой системы), несрелаксировавшей решеточной структуре равен [12]

$$\tau = 2\pi\hbar / k_B \Theta_{E_0} = 8\pi\hbar / 3k_B \Theta_0. \quad (14)$$

Площадь сечения кристалла равна $S_{kr} = N_{\text{cell}} s_{\text{cell}} / k_y^{2/3}$, где N_{cell} — число ячеек (как занятых атомами, так и вакантных), находящиеся в плоскости сечения; коэффициент $k_y^{2/3}$ учитывает плотность упаковки сферических

атомов в плоскости сечения; s_{cell} — средняя площадь одной ячейки (как занятой атомом, так и вакантной), которую в соответствии с (1) запишем в виде

$$s_{\text{cell}} = \pi(c/2)^2 = (\pi/4) [c_0(1 - \phi)^{1/3}]^2. \quad (15)$$

Таким образом, из (10)–(15) получаем, что за время $t = \tau/2$ через площадь S_{kr} при градиенте концентрации вакансий (13) переносится количество атомов, равное [15]

$$M_{tr} = N_{\text{cell}} [\pi c^2 / 4] D_f (1 - \phi) (4\pi\hbar k_y^{2/3} / 3k_B \Theta_0 c_0^4). \quad (16)$$

С другой стороны, из N_{cell} ячеек, лежащих в плоскости сечения, только $N_{\text{cell}}(1 - \phi)$ заняты атомами. Из них только $N_{\text{cell}}(1 - \phi)x$ находятся в D -состоянии ($x = N_d / N$ — доля атомов, находящихся в D -состоянии). Из указанных $N_{\text{cell}}(1 - \phi)x$ атомов только 1/6 часть будет переноситься перпендикулярно площадке S_{kr} вдоль рассматриваемого направления. Отметим, что множитель 1/6 справедлив только для равновесной самодиффузии, ибо если имеется движущая сила, то одно из шести направлений будет иметь больший приоритет перед другими направленностями. Таким образом, за время $\tau/2$ через выбранную площадку будет переноситься количество вещества, равное [15]

$$M_{tr} = x N_{\text{cell}} f_{\text{cor}} (1 - \phi) / 6. \quad (17)$$

Здесь f_{cor} — фактор корреляции, возникающий из-за учета ненулевой вероятности того, что ушедший в вакансию атом может сразу вернуться обратно, не внося вклада в диффузию [5–7]. Для приближенной оценки f_{cor} используются выражения $f_{\text{cor}} \approx [1 - (1/k_3^0)]^2$ или $f_{\text{cor}} \approx 1 - (2/k_3^0)$. Точные значения фактора корреляции для ГПУ и кубических структур при вакансионном механизме диффузии равны [5–7,16]:

$$f_{\text{cor}} = \begin{cases} 0.78146 \text{ для ГЦК структуры } (k_3^0 = 12, k_y = 0.7405), \\ 0.78146 (\parallel c), 0.78121 (\perp c) \text{ для ГПУ структуры } \\ (k_3^0 = 12, k_y = 0.7405), \\ 0.72722 \text{ для ОЦК структуры } (k_3^0 = 8, k_y = 0.6802), \\ 0.65311 \text{ для ПКУ структуры } (k_3^0 = 6, k_y = 0.5236), \\ 0.50000 \text{ для структуры алмаза } (k_3^0 = 4, k_y = 0.3401). \end{cases} \quad (18)$$

Зависимость фактора корреляции от структуры кристалла простого вещества показана на рис. 3. Очевидно, что для случайных блужданий имеем $f_{\text{cor}} = 1$, а для примесной диффузии фактор корреляции определяется не столько структурой, сколько природой примесного атома и матрицы [16].

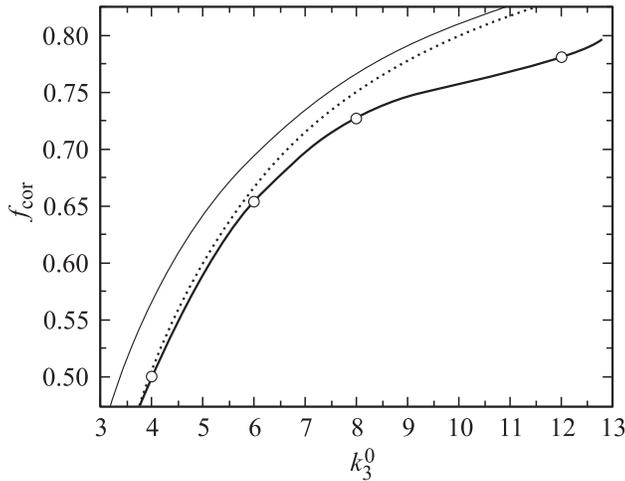


Рис. 3. Зависимость фактора корреляции для кубических структур из (18) от величины координационного числа k_3^0 (числа ближайших ячеек). Толстая линия — аппроксимация полиномом 3-й степени (с коэффициентом достоверности $R_{\text{cor}} = 1$) зависимости $f_{\text{cor}}(k_3^0)$ в виде: $f_{\text{cor}}(k_3^0) = -0.18624 + 0.25277k_3^0 - 0.02328(k_3^0)^2 + 7.44796 \times 10^{-4}(k_3^0)^3$. Для сравнения показаны и приближенные зависимости: $f_{\text{cor}} \approx [1 - (1/k_3^0)^2]$ — тонкая линия, $f_{\text{cor}} \approx 1 - (2/k_3^0)$ — точечная линия.

Сравнивая (16) и (17), легко получить выражение для коэффициента самодиффузии в объеме кристалла простого вещества, имеющее вид

$$D_f(\rho, T) = D_d(\rho)x(\rho, T),$$

$$D_d(\rho) = f_{\text{cor}}(4/\pi)(c_0/k_y^{1/3})^2(k_B\Theta_0/8\pi\hbar). \quad (19)$$

Физический смысл множителя $D_d(\rho)$ в том, что это такой коэффициент самодиффузии, который теоретически может быть при изохорической ($\rho = \text{const}$) делокализации всех атомов кристалла (т.е. при $x(\rho, T \rightarrow \infty) = 1$):

$$D_d(\rho) = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T)/x(\rho, T) = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T).$$

Связь величины $D_d(\rho)$ с предэкспоненциальным множителем в формуле Аррениуса имеет вид

$$D_{\text{Arr}} = 2(E_d/\pi k_B T)^{1/2} D_d(\rho). \quad (20)$$

Выражения (5)–(9) и (19) позволяют рассчитать зависимость коэффициента самодиффузии от плотности и температуры $D_f(\rho, T)$ для кристалла одноатомного вещества, исходя из структуры кристалла, массы атома m и функции $\Theta(\rho, T)$. Как было показано, данный метод позволяет хорошо описать функцию $D_f(\rho, T)$ как при температурах плавления [10,11,15], так и при $T = 0$ К [17]. Однако в литературе функцию $D_f(\rho, T)$ обычно определяют через термодинамические параметры самодиффузии. Для сопоставления результатов нашего подхода и метода, сложившегося в литературе, определим связь функции (6)–(9) с термодинамическими параметрами самодиффузии.

4. Определение термодинамических параметров самодиффузии

Для вероятности нахождения атома в D -состоянии можно принять термодинамическое определение вида [5–7,13,16]:

$$x = N_d/N = \exp(-g_d/k_B T). \quad (21)$$

Параметры равновесной самодиффузии (аналогично вакансионным параметрам из [8]) вычислялись на основе формул равновесной термодинамики, которые имеют вид

$$D_f = D_d(\rho)x = D_d(\rho) \exp(-g_d/k_B T)$$

$$= D_d(\rho) \exp(s_d/k_B) \exp(-h_d/k_B T),$$

$$g_d = -k_B T \ln(x),$$

$$h_d = -[\partial \ln(x)/\partial(1/k_B T)]_P = g_d + T s_d,$$

$$s_d = -(\partial g_d/\partial T)_P = -(\partial g_d/\partial T)_V - \alpha_p V (\partial g_d/\partial V)_T$$

$$= (h_d - g_d)/T,$$

$$v_d = (\partial g_d/\partial P)_T = -(V/B_T)(\partial g_d/\partial V)_T, \quad (22)$$

где g_d, h_d, s_d, v_d — термодинамический потенциал (или свободная энергия Гиббса), энтальпия, энтропия, объем самодиффузии, P, V, T — давление, объем и температура системы, $\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ — коэффициент теплового расширения, $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ — модуль упругости.

Используя для x разложение (10) и полагая, что характеристическая температура от температуры не зависит, из (6)–(10) и (19)–(22) можно получить

$$g_d = E_d [1 - (k_B T/2E_d) \ln(4E_d/\pi k_B T)],$$

$$h_d = E_d \{1 - t_y + \alpha_p T [(2 - t_y)\gamma_0 - (2/3)]\},$$

$$s_d/k_B = (E_d/k_B T) \{ (k_B T/2E_d) \ln(4E_d/\pi k_B T)$$

$$- t_y + \alpha_p T [(2 - t_y)\gamma_0 - (2/3)] \},$$

$$v_d/v_a = (1/v_a)(\partial g_d/\partial P)_T$$

$$= [E_d/(B_T v_a)] [(2 - t_y)\gamma_0 - (2/3)], \quad (23)$$

где $\gamma_0 = -[\partial \ln(\Theta_0)/\partial \ln(V)]_T$ — параметр Грюнайзена, $t_y = -\partial \ln(f_y)/\partial \ln(y)$, v_a — объем атома в кристалле, который в соответствии с (1) равен

$$v_a = k_y V / (N + N_v) = (\pi/6)c^3. \quad (24)$$

Так как при $T \ll \Theta$ функции f_y и t_y сильно меняются с температурой (рис. 1), то выполняется $f_y(0) = 0$, $t_y(0) = 1$. Случай низких температур сложен еще и тем, что здесь функция $\Theta(T)$ обнаруживает зависимость вида [18] $\Theta_0(T) \cong \Theta_0 [1 - \chi_3(T/\Theta_0)^4]$, где $\Theta_0 = \Theta_0(T = 0$ К). Учитывая, что при низких температурах $\alpha_p(T) \propto T^3$ [19] (т.е. имеем $\alpha_p(0) = 0$), из (5)–(9),

(19) и (23) можно получить следующие выражения для диффузионных параметров при $T = 0$ К [17]:

$$\begin{aligned}
 D_f &= D_d(\rho)_0 x(0), \quad D_{\text{АГ}} = 2(M_d/\pi)^{1/2} D_d(\rho)_0, \\
 D_d(\rho)_0 &= (4/\pi) f_{\text{cor}} [c_0(0)/k_y^{1/3}]^2 k_B \Theta_0 / (8\pi \hbar), \\
 \lim_{T/\Theta_0 \rightarrow 0} (g_d/k_B T) &= M_d - 0.5 \ln(4M_d/\pi), \\
 \lim_{T/\Theta_0 \rightarrow 0} (h_d/k_B T) &= 0, \\
 \lim_{T/\Theta_0 \rightarrow 0} s_d/k_B &= s_d(0)/k_B = -M_d + 0.5 \ln(4M_d/\pi), \\
 \lim_{T/\Theta_0 \rightarrow 0} (v_d/v_a) &= v_d(0)/v_a(0) = 0, \\
 \lim_{T/\Theta_0 \rightarrow 0} (v_d B_T/k_B T) &= M_d [\gamma_0(0) - (2/3)], \quad (25)
 \end{aligned}$$

где введен параметр M_d , представляющий собой предельное отношение:

$$\begin{aligned}
 M_d &= \lim_{T/\Theta_0 \rightarrow 0} (E_d/k_B T) = 8E_{d0}/3k_B \Theta_0 \\
 &= (9mk_B \Theta_0 / 16\pi^2 k_y^{2/3}) [c_0(0)/\hbar]^2. \quad (26)
 \end{aligned}$$

Таким образом, при $T = 0$ К имеем $E_d(0) = g_d(0) = h_d(0) = 0$ и $v_d(0) = 0$. Но, так как для любого вещества величина M_d конечна, даже при $T = 0$ К коэффициент самодиффузии отличен от нуля: $x(0) > 0$. Этот эффект обусловлен наличием у атомов „нулевых колебаний“ и был предсказан еще Андреевым и Лифшицем в 1969 году [20]. Отметим, что в классическом пределе (т.е. при $\hbar \rightarrow 0$) из (26) имеем

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} M_d = \infty, \quad \lim_{\hbar \rightarrow 0} \lim_{T/\Theta_0 \rightarrow 0} x(T) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} x(0) = 0.$$

Поэтому образование вакансий и D -атомов при $T = 0$ К обусловлено (как и наличие „нулевых колебаний“) квантовыми эффектами. Отметим, что активационная формула Аррениуса с не зависящей от температуры энергией активации не применима для описания активационных процессов при низких температурах [17,20].

Энтропия самодиффузии при $T = 0$ К отрицательна (как и энтропия образования вакансии [8,17,21]). Как следует из (23), функция s_d положительна только при условии

$$\alpha_p T [(2 - t_y) \gamma_0 - (2/3)] + (k_B T / 2E_d) \ln(4E_d / \pi k_B T) \geq t_y. \quad (27)$$

Равенство в условии (27) достигается при более низкой температуре ($T_{sd=0}$), чем в условии для положительности энтропии образования вакансии ($T_{sv=0}$), которое имеет вид [21]

$$\alpha_p T [(2 - t_y) \gamma_0 - (2/3)] - (k_B T / 2E_L) \ln(\pi E_L / k_B T) \geq t_y.$$

Так как при $0 < T < T_{sd=0} < T_{sv=0}$ функция $s_d(T)$ имеет отрицательное значение, то здесь при изобарическом образовании в кристалле D -атома происходит выделение

тепла, равное $T \cdot s_d$. Это согласуется с выводом, полученным в [20]: при $T = 0$ К кристаллу энергетически выгоднее перейти в состояние, в котором часть узлов решетки вакантна, а часть атомов диффундирует по кристаллу. При $0 < T < T_{sd=0} < T_{sv=0}$ делокализация атома, как и образование вакансии, приводит к „упорядочению“ кристалла. Отметим, что свойство это не прерогатива квантовых кристаллов. Оно присуще всем веществам, но наиболее заметно оно проявляется у кристаллов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ ввиду относительно большой амплитуды „нулевых колебаний“ у атомов данных веществ.

При высоких температурах $T/\Theta_{E0} > 2$, как видно из рис. 1, можно принять $f_y \cong 1$, $t_y \cong 0$. Поэтому в этой области температур энтропия самодиффузии всегда положительна. Возникающие в этих условиях D -атомы приводят к „разупорядочению“ кристалла и переводу его в менее стабильное состояние.

В термодинамические определения параметров самодиффузии (23) входят две функции: α_p — коэффициент теплового расширения и B_T — модуль упругости. Функции эти неудобны тем, что имеют особенности при фазовом переходе первого рода (ФП-I), например, при фазовом переходе кристалл–жидкость (ФП К–Ж). В области бинадали S -петли ФП К–Ж функция $\alpha_p(T, V)$ терпит разрыв 2-го рода, т.е. уходит в бесконечность. Это ведет к тому, что на бинадали ФП К–Ж имеем s_v и $s_d \rightarrow \infty$. С другой стороны, в точках спинодали S -петли ФП К–Ж выполняется $B_T = 0$, а в межспинодальной области $B_T < 0$. Это ведет к тому, что в точках спинодали функции v_v и v_d терпят разрыв 2-го рода: v_v и $v_d \rightarrow \infty$, а в межспинодальной области получается v_v и $v_d < 0$. В связи с этим аппарат равновесной и обратимой термодинамики не работает в области ФП К–Ж (как, впрочем, и в области бинадали S -петли любого ФП-I) применительно к описанию активационного процесса: образования вакансий или самодиффузии. Поэтому поведение функций h_v , s_v , v_v и h_d , s_d в области ФП К–Ж до сих пор невозможно было оценить. В этом смысле формализм выражений (5)–(9) и (19) имеет более широкую область применения.

5. Особенности расчета параметров самодиффузии в ковалентных кристаллах

Представим межатомное взаимодействие элементов подгруппы углерода в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса [1,2], поведение которого представлено на рис. 4:

$$\varphi(r) = [D/(b-a)][a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]. \quad (28)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала $b > a$.

Таблица 1. Значения c_{00} и Θ_{00} и рассчитанные по ним с помощью (32) энергии создания вакансий (при $f_y = 1$) кристаллов подгруппы IVa. Значение $h_v(\text{exp})$ — это экспериментальное или теоретическое (в скобках) значение энтальпии образования вакансии

Кристалл $k_3^0 m$, а.е.м. T_m , К	$r_0 = c_{00}$, Å	Θ_{00} , К	E_{L1} из (32), эВ	$h_v(\text{exp})$, эВ
C-4	1.545 [23]	2230 [4]	8.903	(5.67) [28]
12.01		1860 [24]**	6.194	6.4–7.2 [29]
(4300)*		1414.4***	3.582	3.68–5.25 [30]
Si-4	2.351 [23]	654 [4]	4.034	(2.88) [28]
28.09		758 [25]**	5.571	2.13–4.5 [30]
1685 [26]		549.1**	2.923	(2.43–3.44) [31]
Ge-4	2.450 [23]	374 [4]	3.806	2.5–4.7 [32]
72.59		290 [24]**	2.288	(2.57) [28]
1212 [26]		390 [25]**	4.139	1.97–2.7 [30]
		334.1***	3.037	(1.8–2.77) [31]
α -Sn-4	2.798 [23]	236 [27]	3.233	2.0–3.1 [32]
118.71		206.6***	2.477	(2.3–3.45) [2]
286.2 [27]				
β -Sn-11****	2.798 [23]	149 [25]**	0.469	0.52–0.57 [32]
118.71		170 [27]**	0.610	0.5–0.56 [33]
505.118 [27]				
Pb-12	3.477 [2]	105 [4,27]	0.575	0.38–0.5 [32]
207.2		87 [24,27]**	0.395	0.49–0.58 [33]
600.65 [27]		96 [25]**	0.481	

Примечание. * Температура плавления по оценке из [22]. ** Значение температуры Дебая определялось в области высоких температур: $T \gg \Theta$. В [25, с. 94, табл. 22] значение $\Theta(T \gg \Theta)$ вычислялось исходя из отношения молярной теплоемкости к коэффициенту теплового расширения, а в [26, с. 187, табл. III.1] — по температуре плавления из соотношения Линдемманна. *** Рассчитано в [8] исходя из параметров потенциала с величиной D_s для полупроводников с алмазной структурой. **** При 286.2 К [27] „серое“ олово (α -Sn), имеющее структуру алмаза ($k_3^0 = 4$, $k_y = 0.3401$, $\xi = 2.25$), переходит в „белое“ олово (β -Sn), которое имеет гранецентрированную тетрагональную упаковку ($k_3^0 \cong 11$, $k_y \cong 0.72$, $\xi = 0.818$).

В работе [2] было показано, что 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) равна (см. рис. 4)

$$D = 18B_{00}V_{00}/(k_3^0 abN_A) = D_s + \Delta D, \quad D_s = L_{00}/(k_3^0/2), \quad (29)$$

где L_{00} — энергия сублимации при $T = 0$ К и $P = 0$, B_{00} — изотермический модуль упругости при $T = 0$ К и $P = 0$, $V_{00} = (\pi/6k_y)N_A r_0^3$ — молярный объем кристалла при $T = 0$ и $P = 0$, N_A — число Авогадро, $D_s/2 = L_{00}/k_3^0$ 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 (см. рис. 4 в [2]). 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: скорости звука, температуры Дебая Θ , коэффициента 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.

Температуру Дебая $\Theta(r_0, D)$ и параметр Грюнайзена $\gamma(r_0, D)$ для металлов и кристаллов инертных газов рассчитывают из величины D (ибо для них $D = D_s$) [18]:

$$\begin{aligned} \Theta(r_0, D) &= A_w(1)\xi \left\{ -1 + \left[1 + (8D/k_B A_w(1)\xi^2) \right]^{1/2} \right\} \\ &\cong [8DA_w(1)/k_B]^{1/2}, \\ \gamma(r_0, D) &= [(b+2)/6] \left\{ 1 + [A_w(1)\xi/\Theta(r_0, D)] \right\}^{-1} \\ &\cong (b+2)/6, \end{aligned} \quad (30)$$

где $A_w(r_0/c) = K_R [5k_3^0 ab(b+1)/144(b-a)](r_0/c)^{b+2}$, $K_R = \hbar^2/k_B r_0^2 m$, $\xi = 9/k_3^0$. Здесь учтено, что для всех

Таблица 2. Необходимые для расчета параметров самодиффузии значения: $\Theta_0(r_0)$, $c_0(T)$, $\alpha_p(T)$, $B_T(T)$. Расчеты $\Theta_0(c)$ и $E_d(c)$ произведены исходя из $\Theta_0(r_0)$, $r_0/c_0(T)$, γ и энергии создания вакансии E_{L_1} (табл. 1). Знаком ^m в колонке температуры отмечена температура плавления из [27]

Кристалл k_3^0 , γ	$\Theta(r_0)$, К (табл. 1)	T , К	$c_0(T)^*$, Å	$\alpha_p(T)$, 10^{-6} 1/К	$B_T(T)$, кбар	$\Theta_0(c)$, К (31)	$E_d(c)$, эВ (32)
C-4 0.965 [23]	1414.4 2230	300	1.545 [23]	3 [19]	4430 [1]	1414.40 2230.00	2.385 3.955
	1414.4 2230	1000	1.551*	13 [19]	4362.8**	1398.62 2205.12	4.040 8.986
	1414.4 2230	1200	1.553	15 [19]	4335.3	1393.41 2196.91	4.125 9.453
Si-4 1.0 [23]	549.1 758	300	2.351 [4,23]	7.62 [19]	997 [1]	549.10 758.00	3.165 5.419
	549.1 758	1000	2.359	13.95 [19]	981.6	543.53 750.31	3.549 6.682
	549.1 758	1685 ^m	2.366 [26]	14.62 [26]	967.7	538.72 743.67	3.539 6.715
Ge-4 1.05 [23]	290 390	300	2.45 [4,23]	17.46 [19]	749 [1]	290.00 390.00	2.736 4.791
	290 390	1000	2.463	25.38 [19]	727.7	285.21 383.55	2.780 5.014
	290 390	1212 ^m	2.465 [26]	23.5 [26]	724.5	284.48 382.57	2.774 5.007
α -Sn-4 1.072***	206.6 236	100	2.798 [23]	10.44 [19]	426 [1]	206.60 236.00	2.592 3.231
	206.6 236	240	2.81 [4]	15.72 [19]	424.3	203.78 232.77	2.934 3.792
β -Sn-11 2.25 [19]****	149 170	300	3.016 [35]	66.8 [36]	543 [37]	89.79 102.45	0.410 0.533
	149 170	505.118 ^m	3.037	81.5 [36]	500	85.69 97.76	0.380 0.494
Pb-12 2.70 [19]	87 105	300	3.500 [36]	86.9 [36]	450 [1]	82.48 99.54	0.799 1.160
	87 105	600.65 ^m	3.535 [36]	109.1 [36]	373	76.09 91.83	0.695 1.012

Примечание. * Кратчайшее расстояние между центрами ближайших атомов в „безвакансионном“ приближении рассчитывали из плотности массы ($\rho_m = \rho m$) по формуле, следующей из (1): $c_0(T) = [6mk_y/\pi\rho_m(T)]^{1/3}$, или из параметра решетки (l): $c_0(T) = ql(T)$, где $q_l = 2^{-1/2}$ для ГЦК, $3^{1/2}/2$ для ОЦК, 1 для ПКУ, $3^{1/2}/4$ для алмазной структуры.

** Если отсутствует ссылка, то значение оценено из низкотемпературной величины: для $c_0(T)$ — из (33), а $B_T(T)$ — из (34).

*** Значение определено из корреляционной зависимости параметра Грюнайзена от массы атома для элементов подгруппы IVa [2]: $\gamma = 0.84549 + 0.04735 \ln(m)$.

**** Параметр Грюнайзена для β -Sn-11 определен в [19] для области высоких температур.

кристаллов подгруппы IVa выполняется:

$$A_w(1)\xi/\Theta(r_0, D) \cong [k_B A_w(1)\xi^2/8D]^{1/2} \cong 10^{-3} \ll 1.$$

Допустим, как и в [8], что температура Дебая и параметр Грюнайзена кристалла при изохорическом нагреве от температуры не зависят: $\eta_0 = -[\partial \ln(\Theta_0)/\partial \ln(T)]_V = 0$, $\gamma_0 = \gamma$, а уменьшение

температуры Дебая при изобарическом ($P = 0$) росте объема $V(T)$ будем рассчитывать по формуле, вытекающей из (30):

$$\Theta_0(c) = \Theta_0(r_0)(r_0/c_0)^{3\gamma} = \Theta_{00}(V_{00}/V)^\gamma, \quad (31)$$

где $r_0 = c(T = 0 \text{ К}, P = 0)$ — расстояние между центрами ближайших атомов при $T = 0 \text{ К}$ и $P = 0$.

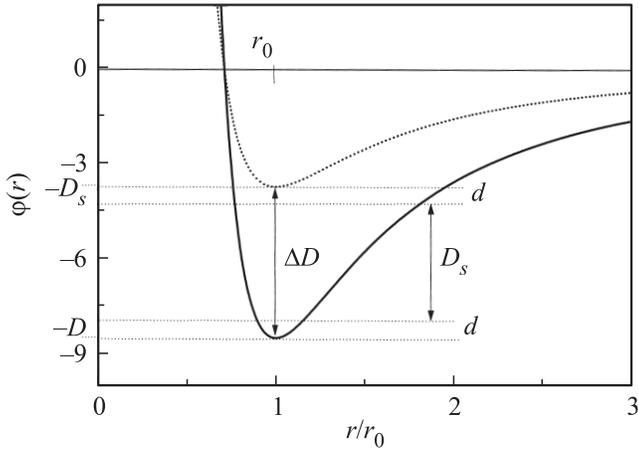


Рис. 4. Потенциал межатомного взаимодействия (28) в алмазе ($a = 2.21$, $b = 3.79$) для общей связи: $D = D_s + \Delta D = 8.43$ эВ — сплошная линия и слабой связи: $D_s = L_{00}/(k_3^0/2) = 3.68$ эВ — пунктир. Величина $\Delta D = D - D_s = (D/2) + d = 4.75$ эВ представляет собой разницу между глубиной потенциала, найденной из модуля упругости, и определенной по энергии сублимации алмаза при $T = 0$ К и $P = 0$. Значение $d = \Delta D - (D/2) - D_s = (\Delta D - D_s)/2 = 0.535$ эВ — это энергия притяжения обобщенного в ковалентной связи валентного электрона к „своему“ иону углерода.

Тогда функция (5), определяющая энергию делокализации (8), примет вид

$$E_L = f_y(c)E_{L1}(c), \quad E_{L1}(c) = E_{L1}(r_0)(r_0/c)^{2(3\gamma-1)},$$

$$E_{L1}(r_0) = (m/k_3^0)[3r_0k_B\Theta(r_0)/8\hbar]^2, \quad (32)$$

где функцию $f_y(c)$ вычисляють по формуле (6), но уже с аргументом $y = 3\Theta(c)/4T$.

Величины γ и $\Theta_0(r_0)$ можно либо брать из эксперимента, либо, используя результаты из [18], их можно рассчитать из параметров межатомного потенциала (28). В данном случае важно исследовать вопрос — какую величину глубины потенциала следует использовать при расчете активационных параметров для ковалентных кристаллов: D или D_s . Поэтому проведем расчеты двумя путями: с максимальной величиной Θ_{00} (которая характеризует величину D); с минимальной величиной $\Theta_{00} = \Theta(r_0)$, рассчитанной по формуле (30) с величиной D_s в работе [8]. В табл. 1 представлены значения Θ_{00} , оцененные в различных работах как при низких, так и при высоких температурах. Там же приведены значения $\Theta(r_0)$, рассчитанные из (30) в [8], при использовании параметров потенциала (28) с величиной D_s для полупроводников с алмазной структурой. В табл. 1 показаны рассчитанные значения $E_{L1}(r_0)$ и приведены оценки энтальпии образования вакансий из различных работ. Легко видеть, что величины $E_{L1}(r_0)$, рассчитанные с величиной $\Theta(r_0)$ из [8], ближе к величинам $h_v(\exp)$ из [28–32]. Как показано в [2], разница $\Delta D = D - D_s$ уменьшается с ростом массы элемента в подгруппе углерода от 4.5 эВ (для алмаза, см. рис. 4) до 0 (для свинца).

Поэтому разница между результатами вышеуказанных двух путей расчета должна уменьшаться при переходе от алмаза к свинцу. Чтобы оценить область различия результатов для этих двух путей расчета, мы и брали минимальную и максимальную величину температуры Дебая, известную из литературы (см. табл. 1).

6. Определение параметров, необходимых для расчетов

Для расчета зависимости параметров самодиффузии от температуры вдоль изобары $P = 0$ необходимо знать температурные зависимости следующих функций, входящих в выражения (19)–(24): $c(T)$, $\alpha_p(T)$ и $B_T(T)$. Ввиду отсутствия экспериментальных данных для $B_T(T)$ и $c(T)$ при некоторых температурах эти параметры определялись из аппроксимационных выражений.

Значение $c(T_r)$ — расстояния между центрами ближайших атомов при температуре T_r — находили из экспериментальных работ, указанных в табл. 2. Если же не было экспериментальных данных для $T \gg T_r$, то значение $c(T)$ определяли из соотношения

$$c(T) \cong c(T_r) \left[1 + (1/3) \int_{T_r}^T \alpha_p(T) dT \right]$$

$$\cong c(T_r) \{ 1 + (1/3) [T\alpha_p(T) - T_r\alpha_p(T_r)] \}, \quad (33)$$

где значение $\alpha_p(T)$ получали из экспериментальных работ, указанных в табл. 2.

Отметим, что расстояние между центрами ближайших ячеек, определяемое по формуле (1): $c = c_0(1 - \phi)^{1/3}$, в свою очередь зависит от наличия вакансий. Но ввиду того что концентрация вакансий в твердой фазе даже при температуре плавления мала: $\phi(T_m) \leq 10^{-3}$ [8], при расчетах выражений (8) и (19) можно в качестве хотя бы первой итерации) принять $\phi = 0$, $c_0 = c$.

Изменение изотермического модуля упругости с ростом температуры в табл. 2 (как и в [8]) рассчитывали по формуле Шрамма (К.Н. Schramm, 1962) [34]:

$$B_T(T) = B_T(T_r) \exp \left\{ -2[\gamma - (1/3)] \int_{T_r}^T \alpha_p(T) dT \right\}$$

$$\cong B_T(T_r) \exp \{ -2[\gamma - (1/3)] [T\alpha_p(T) - T_r\alpha_p(T_r)] \}. \quad (34)$$

При этом T_r — это значение температуры, при которой величины $B_T(T_r)$ и $\alpha_p(T_r)$ были известны (как и величина $\alpha_p(T)$) из экспериментальных работ, указанных в табл. 2.

Отметим, что если для алмазной упаковки и ГЦК свинца значения фактора корреляции определены в (18), то для гранецентрированной тетрагональной упаковки „белого“ олова (типа In: $k_3^0 \cong 11$, $k_y \cong 0.72$) оценка фактора корреляции произведена из аппроксимирующей

Таблица 3. Параметры самодиффузии атомов для кристаллов, данные которых приведены в табл. 2. Значение 3.25 (–6) в колонках для x и D_f следует понимать как величину $3.25 \cdot 10^{-6}$. Знаком ^m в колонке температуры отмечена температура плавления из [27]

Кристалл k_3^0	$\Theta(r_0)$ (табл. 1), К	T , К	g_d (23), эВ	g_m (35), эВ	h_d (23), эВ	h_m (35), эВ	s_d/k_B (23)	s_m/k_B (35)	v_d/v_a (23)	v_m/v_a (35)	$x(T, \rho)$ (10)	$D_d(\rho) \cdot 10^3$ (19), $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{Arr}} \cdot 10^3$ (20), $\text{см}^2/\text{с}$	$D_f(T, \rho)$ (19), $\text{см}^2/\text{с}$
C-4	1414.4	300	2.323	0.341	0.493	0.098	-70.800	-9.422	0.222	0.044	9.4 (-40)	2.298	24.903	2.17 (-42)
			3.887	0.640	0.168	0.033	-143.83	-23.465	0.251	0.050	5.1 (-66)	3.623	5.056	1.85 (-68)
	2230	1000	3.864	0.420	3.443	0.683	-4.890	3.053	0.841	0.167	3.4 (-20)	2.290	17.692	7.70 (-23)
			8.775	1.333	6.011	1.193	-32.073	-1.623	1.575	0.313	6.0 (-45)	3.610	41.600	2.16 (-47)
	1414.4	1200	3.922	0.377	3.731	0.741	-1.839	3.514	0.895	0.178	3.4 (-17)	2.287	16.301	7.73 (-20)
			9.207	1.349	7.200	1.429	-19.407	0.773	1.809	0.359	2.2 (-40)	3.606	38.904	7.81 (-41)
Si-4	549.1	300	3.100	0.489	2.361	0.469	-28.578	-0.785	0.805	0.160	8.5 (-53)	2.066	25.789	1.76 (-55)
			5.347	0.923	3.170	0.629	-84.196	-11.343	1.173	0.233	1.5 (-90)	2.852	46.583	4.36 (-93)
	758	1000	3.378	0.334	3.517	0.698	1.611	4.227	1.101	0.219	9.4 (-18)	2.059	14.907	1.94 (-20)
			6.484	0.901	6.461	1.283	-0.263	4.425	2.035	0.404	2.1 (-33)	2.842	28.236	6.00 (-36)
	549.1	1685 ^m	3.289	0.154	3.620	0.719	2.280	3.887	1.118	0.222	1.5 (-10)	2.053	11.433	3.00 (-13)
			6.419	0.692	6.812	1.352	2.702	4.548	2.109	0.419	6.3 (-20)	2.833	21.742	1.80 (-22)
Ge-4	290	300	2.673	0.408	2.530	0.502	-5.534	3.659	1.024	0.203	1.3 (-45)	1.185	13.753	1.51 (-48)
			4.720	0.801	4.140	0.822	-22.422	0.811	1.708	0.339	5.1 (-80)	1.593	24.473	8.18 (-83)
	390	1000	2.620	0.202	2.859	0.568	2.780	4.239	1.115	0.221	6.3 (-14)	1.178	7.547	7.38 (-17)
			4.828	0.595	5.126	1.018	3.453	4.904	2.002	0.397	4.7 (-25)	1.584	13.630	7.39 (-28)
	290	1212 ^m	2.590	0.147	2.872	0.570	2.704	4.049	1.117	0.222	1.7 (-11)	1.176	6.841	2.00 (-14)
			4.792	0.529	5.164	1.025	3.555	4.750	2.010	0.399	1.2 (-20)	1.582	12.361	1.87 (-23)
α -Sn-4	206.6	100	2.566	0.460	1.789	0.355	-90.147	-12.199	0.972	0.193	4.8 (-130)	1.101	21.541	5.31 (-133)
			3.205	0.585	2.010	0.399	-138.61	-21.621	1.135	0.225	3.2 (-162)	1.257	27.476	3.97 (-165)
	236	240	2.880	0.468	2.760	0.548	-5.801	3.870	1.343	0.267	3.3 (-61)	1.095	14.718	3.62 (-64)
			3.736	0.633	3.497	0.694	-11.538	2.962	1.711	0.340	3.6 (-79)	1.251	19.114	4.47 (-82)
β -Sn-11	149	300	0.371	0.132	0.438	0.227	2.583	3.699	0.321	0.167	5.8 (-7)	0.519	2.331	3.00 (-10)
			0.491	0.189	0.568	0.295	2.983	4.098	0.417	0.217	5.7 (-9)	0.592	3.031	3.40 (-12)
	170	505.118 ^m	0.325	0.091	0.439	0.172	2.608	1.872	0.318	0.125	5.7 (-4)	0.502	1.672	2.87 (-7)
			0.434	0.133	0.570	0.284	3.123	3.485	0.413	0.206	4.7 (-5)	0.572	2.176	2.69 (-8)
Pb-12	87	300	0.751	0.344	0.891	0.491	5.415	5.696	0.597	0.329	2.4 (-13)	0.640	4.012	1.54 (-16)
			1.108	0.534	1.291	0.712	7.071	6.879	0.866	0.477	2.4 (-19)	0.772	5.838	1.85 (-22)
	105	600.65 ^m	0.622	0.234	0.910	0.498	5.563	5.106	0.611	0.334	6.1 (-6)	0.602	2.490	3.65 (-9)
			0.929	0.389	1.323	0.729	7.620	6.579	0.888	0.490	1.6 (-8)	0.727	3.625	1.17 (-11)

кубической зависимости $f_{\text{cor}}(k_3^0)$, показанной на рис. 3: $f_{\text{cor}}(k_3^0 \cong 11) = 0.769$.

7. Расчеты параметров самодиффузии

В табл. 3 представлены результаты расчетов с помощью выражений (10), (19), (20) и (23) всех параметров самодиффузии в кристаллах подгруппы IVa. Там же представлены термодинамические параметры миграции, каждый из которых равен разнице между диффузионным и аналогичным вакансионным параметром [5–7]:

$$f_m = f_d - f_v. \quad (35)$$

Из табл. 3 видно, что функция $g_d(T)$ растет при изобарическом нагреве до определенного максимума,

после которого уменьшается. Но наличие максимума у функции $g_d(T)$ не приводит к минимуму на зависимости вероятности делокализации атома от температуры: $x(T) = \exp(-g_d/k_B T)$, ибо функция $g_d/k_B T$ монотонно уменьшается с ростом температуры. Функция $h_d(T)$ возрастает с температурой нелинейно и пересекается с функцией $g_d(T)$ при определенной температуре, $T_{sd=0}$, где функция $g_d(T)$ имеет максимум, а энтропия самодиффузии, $s_d/k_B = (h_d - g_d)/k_B T$, равна нулю. Энтропия, относительный объем самодиффузии, функции $x(T)$ и $D_f(T)$ возрастают с температурой. Но для германия с $\Theta(r_0) = 290$ К функция $s_d(T) > 0$ имеет максимум. Малые значения v_d/v_a при низких температурах приводят к упорядочению системы при делокализации атомов: $s_d < 0$ (аналогично образованию вакансий [8]). Но с ростом T функции v_d/v_a и s_d растут, и при некотором значении v_d/v_a (индивидуальном для каждого вещества)

Таблица 4. Экспериментальные и теоретические (в скобках) параметры самодиффузии атомов в кристаллах подгруппы углерода, определенные для указанной температурной области: T -range. Значение T_f указывает границу фазы. Знаком m отмечена температура плавления. Для анизотропной структуры β -Sn указаны значения параметров, определенных поперек ($\perp c$) и вдоль ($\parallel c$) главной оси

Кристалл k_3^0 , T_f , К	T -range, К	h_d , эВ	$D_{\text{АГ}}$, $\text{см}^2/\text{с}$	h_m , эВ	v_d/v_a
C-4 (4300) ^m [22]	2075–2375	6.8 ± 1.6 (9.1) [3] (6.18)	0.41 [3] (11.6) [38]	(2.02) [38] (1.286) [28]	
Si-4 1688 ^m [7] 1685 ^m [26]	1373–1573	5.12 ± 0.1	$9 \cdot 10^3$ [7,38,39]	(1.06) [38]	(0.64) [28] (0.659) [43]
	1498–1673	4.773	1800 [7,13,39,40]	(0.685) [28]	
	1128–1448 1473–1673	4.65 4.77	$1.54 \cdot 10^2$ [40] $1.6 \cdot 10^3$ [40]	(0.50) [43] 0.4–1.4 [44]	
	973–1658	5.01 4.6	1400 [41] 40 [41]		
	1008–1148 $T \gg 1128$	$3.6^{+0.3}_{-0.1}$ 4.95	$2.3 \cdot 10^{-3}$ [44] 2175.4 [44]		
	1128–1661	4.75 ± 0.04 4.86 4.73 (3.38)	530^{+250}_{-170} [45] 1800 [38] 1.2 [42] (8.9) [38]		
	Ge-4 1210 ^m [7] 1212 ^m [26]	1039–1201	3.19 2.972 ± 0.042	87.0 [5] 7.8 ± 3.4 [7,39]	
822–1164 1039–1201		3.14 2.95	24.8 [40] 7.8 [13,40]	(0.40) [43] (0.40) [46]	
1004–1189		2.99 (3.02)	10.8 ± 2.4 [38] (5.4) [38]		
		2.98 ± 0.04 3.10 3.15 ± 0.13 3.02 ± 0.02 (3.0) [46]	7.8 ± 3.4 [42] 22.0 [42] 44.0 ± 4.1 [42] 10.8 ± 2.4 [39,42]		
α -Sn-4 286.2 [27]		(2.8 ÷ 4.31) [2]			
β -Sn-11 505.118 ^m [27] 505.078 ^m [36]		$0.291 \pm 0.04 \perp c$ $0.498 \pm 0.02 \parallel c$	$(9.2 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ [5] $(3.6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ [5]		0.185 [47]
	451–495	$1.011 \pm 0.022 \perp c$ $1.111 \pm 0.035 \parallel c$	1.4 ± 0.5 [7,39] 8.2 ± 6 [7,39]		
	433–499	$1.089 \pm 0.035 \perp c$ $1.111 \pm 0.044 \parallel c$	10.7 ± 1 [39,40] 7.7 ± 3 [39,40]		
		$1.06 \div 1.09$ [16]			
Pb-12 600.65 ^m [27] 600.6 ^m [36]	500–573 447–595	1.05–1.215 1.050	0.28–6.7 [5] 0.28 [7]	0.54–0.6 [33]	0.714 [6,47] 0.852 [47] 0.659 [48] (0.442) [48]
	473–596 423–593	1.113 ± 0.011 1.107 1.131	0.995 ± 0.2 [39] 0.887 [40] 1.37 [13]		

функция s_d переходит в положительную область, где делокализация атомов уже разупорядочивает систему: $s_d > 0$.

В табл. 4 приведены экспериментальные и теоретические (в скобках) оценки: энтальпии самодиффузии h_d ;

предэкспоненциального множителя в формуле Аррениуса для самодиффузии, $D_f = D_{\text{АГ}} \exp(-h_d/k_B T)$; энтальпии миграции, $h_m = h_d - h_v$, и относительного объема самодиффузии, v_d/v_a , в кристаллах подгруппы IVa, сделанные другими авторами.

Из всех кристаллов подгруппы IVa наиболее хорошо изучены параметры свинца. Как видно из табл. 3 и 4, все рассчитанные параметры самодиффузии для свинца совпали с экспериментальными оценками в пределах точности их определения. Для энтропии самодиффузии свинца в работе [47] получено $s_d/k_B = 4.129$, что также хорошо согласуется с расчетами из табл. 3 при использовании „высокотемпературного“ значения $\Theta = 87$ К [24,27].

Из всех термодинамических параметров самодиффузии наиболее точно определяется энтальпия. Из табл. 3 и 4 видно, что согласие рассчитанных и экспериментальных значений энтальпии самодиффузии для полупроводников с алмазной структурой лучше при использовании в расчетах минимальных значений температур Дебая, т.е. тех, что получены при использовании потенциала (28) с глубиной ямы, равной D_s . Этот же вывод был сделан и в [8] при изучении параметров образования вакансий. Таким образом, при делокализации атома, как и при образовании вакансии, в полупроводниковом кристалле рвутся только слабые звенья ковалентной связи (с энергией D_s), как это происходит при пластической (необратимой) деформации структуры полупроводникового кристалла.

Для алмаза мы не располагали значениями c , α_p и V_T в области температур 2075–2375 К, где авторами [3] были оценены диффузионные параметры алмаза. Но исходя из линейной экстраполяции энтальпии самодиффузии из табл. 3 (имеются в виду результаты для $\Theta = 1414.4$ К из [8]) можно получить

$$h_d(2200 \text{ К}) \cong 3.731 + \{ [h_d(1200 \text{ К}) - h_d(1000 \text{ К})] / 200 \text{ К} \} \times 1000 \text{ К} \cong 5.171 \text{ эВ.} \quad (36)$$

Эта оценка хорошо согласуется с величиной 6.8 ± 1.6 эВ из [3]. Как отметили сами авторы [3], теоретические *ab initio* расчеты величины h_d приблизительно на 30% (9.1 эВ) выше экспериментальных. Это намного хуже, чем наша оценка из (36).

Для кремния и германия наши расчеты величин h_d и h_m для области высоких температур отлично совпали с наиболее свежими экспериментальными данными, указанными в табл. 4. Причем у нас так же, как и в работах [40,44], для кремния функция $h_d(T)$ росла при изобарическом нагреве. Но полученные нами значения относительных объемов самодиффузии заметно превышают теоретические оценки других авторов. Это может быть связано с тем, что в указанных в табл. 4 работах при оценке величины v_d/v_a предполагалась (как и для h_d) ее неизменность с температурой, что не вполне корректно. Для вакансионного механизма самодиффузии в кремнии в [45] была получена оценка энтропии самодиффузии, $s_d/k_B = 5.5$, что вдвое больше расчетов из табл. 3. Это отличие также может быть обусловлено тем, что в [45] при оценке s_d/k_B и h_d предполагалась их неизменность с температурой.

Для „белого“ олова β -Sn наши оценки энтальпии самодиффузии в 2 раза меньше экспериментальных данных, что может быть объяснено существенной анизотропией тетрагональной решетки β -Sn и некорректностью использования для нее значения $k_3^0 \cong 11$.

Как следует из полученных результатов, наблюдаются корреляции $s_d(T) \propto h_d(T)$ и $s_d/k_B \propto v_d/v_a$. Линейную зависимость s_d от h_d , обнаруженную в экспериментальных данных для металлов, полупроводников и других веществ, часто называют компенсационным эффектом или правилом Майера–Нелдела (the compensation (Meyr–Neldel) rule [49–53]). Легко понять, что чем больше энергия тратится на делокализацию атома, тем более разупорядочивается кристалл и тем больше значение s_d , причем для каждого вещества существует определенное значение энтальпии самодиффузии: $h_d(s_d = 0)$, при котором $s_d = 0$. Линейную зависимость $s_d/k_B \propto v_d/v_a$ иногда называют правилом Зенера–Кейса–Лаусона (Zener–Keyes–Lawson, 1951) [52,53]. Физический смысл этой корреляции также легко понять: чем больший объем образуется при делокализации атома, тем больше ра-

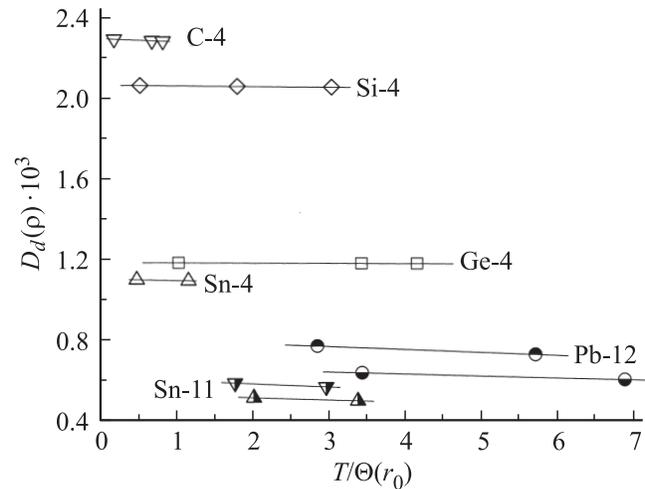


Рис. 5. Изменение множителя $D_d(\rho) \times 10^3$ [см²/с] из табл. 3 с относительной температурой $T/\Theta(r_0)$. Для полупроводниковых алмазоподобных кристаллов использованы данные для минимального значения температуры Дебая из табл. 3. Для металлических кристаллов свинца и „белого“ олова представлены данные для обоих температур Дебая. Тонкими сплошными линиями показаны линейные аппроксимации для зависимости $Y = D_d(\rho) \times 10^3$ [см²/с] от $X = T/\Theta(r_0)$, полученные для различных наборов данных из табл. 3: для C-4: $Y = 2.30168 - 0.01699X$, коэффициент корреляции $R_{cor} = -0.99856$; для Si-4: $Y = 2.06868 - 0.00516X$, коэффициент корреляции $R_{cor} = -0.99927$; для Ge-4: $Y = 1.18796 - 0.00287X$, коэффициент корреляции $R_{cor} = -0.99994$; для Sn-4: $Y = 1.10529 - 0.00885X$, коэффициент корреляции $R_{cor} = -1$; для Sn-11 — верхняя кривая: $Y = 0.62125 - 0.01658X$, $R_{cor} = -1$; для Sn-11 — нижняя кривая: $Y = 0.54386 - 0.011235X$, $R_{cor} = -1$; для Pb-12 — верхняя кривая: $Y = 0.8169 - 0.01572X$, $R_{cor} = -1$; для Pb-12 — нижняя кривая: $Y = 0.67792 - 0.011X$, $R_{cor} = -1$.

зупорядочивается решетка кристалла. Очевидно, что данное соотношение справедливо для всех веществ. При этом для каждого вещества существует свое характерное значение объема самодиффузии, $v_d(s_d = 0)/v_a$, начиная с которого энтропия самодиффузии переходит в положительную область значений. При $v_d < v_d(s_d = 0)$ делокализация атома „упорядочивает“ кристалл ($s_d < 0$), а при $v_d > v_d(s_d = 0)$ решетка кристалла „разупорядочивается“ при делокализации атома.

Для металлических кристаллов Pb и β -Sn относительный объем самодиффузии при температурах, близких к плавлению, в 3–7 раз меньше, чем величина v_d/v_a для ковалентных кристаллов. Это разлние можно объяснить рыхлостью упаковки алмазоподобных кристаллов и большими значениями межатомных энергий. Для плотного ГЦК-Pb делокализация атома (либо образование вакансии) приводит к увеличению объема на величину, меньшую объема атома, за счет стягивания плотной решетки внутрь вакансии. Для алмазоподобных кристаллов подгруппы IVa при делокализации атома (либо образование вакансии) при T_m происходит заметное растягивание вакансии в рыхлой решетке алмаза из-за сильного притяжения оставшихся ближайших соседей.

Как видно из табл. 3 и рис. 5, величина множителя $D_d(\rho)$ из (19) очень слабо меняется с температурой, чего нельзя сказать о предэкспоненциальном множителе (20) из формулы Аррениуса, $D_{\text{Арт}}$. В связи с этим можно утверждать, что описание самодиффузии выражением (19) является логически более обоснованным, чем активационной формулой Аррениуса, а величина $D_d(\rho)$ из (19) является диффузионной константой вещества. Множитель $D_d(\rho)$ — это коэффициент самодиффузии, который имеет виртуальный кристалл при изохорической ($\rho = \text{const}$) делокализации всех его атомов (т. е. при $x = 1$). Температурная зависимость коэффициента самодиффузии определяется функцией $x(\rho, T)$.

8. Заключение

1. Разработана аналитическая методика для расчета зависимости параметров самодиффузии от плотности и температуры как в металлах, так и ковалентных кристаллах.

2. Впервые без каких-либо подгоночных параметров рассчитаны все термодинамические параметры самодиффузии для кристаллов подгруппы углерода. Изучено изменение параметров самодиффузии при изобарическом нагреве кристаллов подгруппы IVa от $T = 0$ К до температуры плавления. Методика показала хорошее согласие с известными из литературы экспериментальными оценками.

3. Согласие рассчитанных параметров самодиффузии с экспериментальными оценками лучше, если в расчетах брать величину температуры Дебая, рассчитанную из межатомного потенциала с глубиной ямы, равной $D_s = L_{00}/(k_3^0/2)$. Таким образом, показано, что при

делокализации атома в ковалентном кристалле рвутся только слабые звенья связи, как это происходит при пластической (необратимой) деформации кристалла.

4. Показано, что при низких температурах ($T < \Theta$) зависимость энтальпии самодиффузии от температуры очень существенная, что делает использование уравнения Аррениуса для определения энергетических параметров активационного процесса не корректным. Даже при $T = 0$ К концентрация диффундирующих атомов в кристалле отлична от нуля, что обусловлено квантовыми эффектами. При высоких температурах ($T > \Theta$) зависимость параметров самодиффузии от температуры ослабляется.

5. Показано, что энтропия самодиффузии возрастает с температурой, переходя при определенной температуре из области отрицательных значений в положительную область. Указано, что для каждого вещества существуют свои характерные значения $h_d(s_d = 0)$ и $v_d(s_d = 0)/v_a$, при которых делокализация не изменяет упорядоченность кристалла и начиная с которых решетка кристалла разупорядочивается при делокализации атома.

6. Объяснено выполнение как „компенсационного правила“ — линейной зависимости s_d от h_d , так и линейной зависимости энтропии самодиффузии от относительного объема самодиффузии, $s_d/k_B \propto v_d/v_a$. Показано, что при переходе через точку $s_d = 0$ зависимость функции v_d/v_a от величины s_d возрастает.

7. Показано, что величина $D_d(\rho)$ из (19) является диффузионной константой вещества, а температурная зависимость коэффициента самодиффузии полностью определяется долей делокализованных атомов в системе, $x(\rho, T)$.

Автор выражает благодарность В.И. Зубову, А.Д. Филленко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН (проект № 12.1.19).

Список литературы

- [1] С.М. Стишов. Письма ЖЭТФ, **71** (1), 25 (2000).
- [2] М.Н. Магомедов. Журн. неорган. химии, **49** (12), 2057 (2004).
- [3] K.T. Koga, M.J. Walter, Eizo Nakamura, Katsura Kobayashi. Phys. Rev. B, **72** (2), 024 108 (2005).
- [4] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1078). [Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. (N.Y., J. Wiley, 1976)].
- [5] С.Д. Герцикен, И.Я. Дехтяр. *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе* (М., ГИФМЛ, 1960).
- [6] J.R. Manning. *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals* (Toronto, D. Van Nostrand Comp., 1968).
- [7] Б.С. Бокштейн. *Диффузия в металлах* (М., Металлургия, 1978).
- [8] М.Н. Магомедов. ФТП, **42** (10), 1153 (2008).

- [9] *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовиц, И. Стиган (М., Наука, 1979). [*Handbook of Mathematical Functions*, ed. by M. Abramovitz, I. Stegun (N.Y., National Bureau of Standards, 1964)].
- [10] М.Н. Магомедов. Физика металлов и металловедение, № 10, 13 (1992).
- [11] М.Н. Магомедов. Металлы, № 6, 27 (2001).
- [12] Р. Фейнман. *Статистическая механика*. М., Наука, 1975. [R.P. Feynman. *Statistical Mechanics* (Massachusetts, W.A. Benjamin Inc., 1972)].
- [13] L.A. Girifalco. *Statistical Physics of Materials* (N.Y., J. Wiley 1973).
- [14] *Problems in Thermodynamics and Statistical Physics*, ed. by P.T. Landsberg (London, Pion, 1971).
- [15] М.Н. Магомедов. Физика металлов и металловедение, **80** (4), 36 (1995).
- [16] Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. *Металлохимия* (М., Изд-во МГУ, 1986).
- [17] М.Н. Магомедов. Письма ЖТФ, **28** (10), 64 (2002).
- [18] М.Н. Магомедов. ФТТ, **45** (1), 33 (2003).
- [19] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [20] А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц. ЖЭТФ, **56** (6), 2057 (1969).
- [21] М.Н. Магомедов. Письма ЖТФ, **34** (10), 20 (2008).
- [22] Л.А. Шульман. Сверхтвердые материалы, № 4, 58 (1993).
- [23] И.В. Александров, А.Ф. Гончаров, А.Н. Зисман, С.М. Стишов. ЖЭТФ, **93** (8), 680 (1987).
- [24] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1968).
- [25] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Периодический закон и физические свойства электронных расплавов* (М., Наука, 1978).
- [26] С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.В. Тягельский. Теплофизика высоких температур, **37** (4), 559 (1999).
- [27] В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Справочник (М., Металлургия, 1989).
- [28] G.M. de'Munari, L. Gabba, F. Giusiano, G. Mambriani. Phys. Status Solidi A, **34** (2), 455 (1976).
- [29] M.I. Heggie. J. Phys.: Condens. Matter, **3** (18), 3065 (1991).
- [30] U. Krause, J.P. Kuska, R. Wedell. Phys. Status Solidi B, **151** (2), 479 (1989).
- [31] Y. Taji. J. Phys. Soc. Jpn., **48** (4), 1237 (1980).
- [32] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, W. Bollmann. Cryst. Res. Technol., **24** (4), 413 (1989); Cryst. Res. Technol., **24** (5), 543 (1989).
- [33] А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин. *Энергия точечных дефектов в металлах* (М., Энергоатомиздат, 1983).
- [34] Д.Ш. Цагарейшвили. *Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ* (Тбилиси, Мецниереба, 1977).
- [35] В.К. Григорович. *Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов* (М., Наука, 1966).
- [36] С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин. Теплофизика высоких температур, **44** (3), 393 (2006).
- [37] Physical Acoustics, ed. by W.P. Mason (London, Academic Press, 1965) v. 3, pt B.
- [38] Р. Своллин. В сб.: *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975). [*Atomic Diffusion in Semiconductors*, ed. by D. Shaw (London, Plenum Press, 1973)].
- [39] К.Дж. Смитлз. *Металлы: Справочное издание* (М., Металлургия, 1980). [*Metals Reference Book*, ed. by Colin I. Smithells (London, Butterworth and Co. (Publishers) Ltd., 1976)].
- [40] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 74th ed. Editor-in-Chief David R. Lide (London, CRC Press Standards, 1993–1994).
- [41] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. Rev. Mod. Phys., **61** (2), 289 (1989).
- [42] С. Ху. В сб.: *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975). [*Atomic Diffusion in Semiconductors*, ed. by D. Shaw (London, Plenum Press, 1973)].
- [43] T. Soma, A. Morita. J. Phys. Soc. Jpn., **32** (2), 357 (1972).
- [44] Y. Shimizu, M. Uematsu, K.M. Itoh. Phys. Rev. Lett., **98** (9), 095901 (2007).
- [45] H. Bracht, E.E. Haller, R. Clark-Phelps. Phys. Rev. Lett., **81** (2), 393 (1998).
- [46] H.M. Pinto, J. Coutinho, V.J.B. Torres, G. Oberg, P.R. Briddon. Mater. Sci. Semicond. Proc., **9** (4–5), 498 (2006).
- [47] Д. Лазарус, Н. Нахтриб. В сб.: *Твердые тела под высоким давлением*, под ред. В. Пол, Д. Варшауэр (М., Мир, 1966). [*Solids under Pressure*, ed. by W. Paul, D.M. Warschauer (N.Y., McGraw-Hill Book Company, 1963)].
- [48] Р. Кейс. В сб.: *Твердые тела под высоким давлением*, под ред. В. Пол, Д. Варшауэр (М., Мир, 1966) [*Solids under Pressure*, ed. by W. Paul, D.M. Warschauer (N.Y., McGraw-Hill Book Company, 1963)].
- [49] В.А. Кисилишин. ДАН СССР, **295** (1), 127 (1987).
- [50] A. Yelon, B. Movaghar. Phys. Rev. Lett., **65** (5), 618 (1990).
- [51] М.Р. Магомедов. Теплофизика высоких температур, **40** (1), 152 (2002).
- [52] P.A. Varotsos. Phys. Rev. B, **75** (17), 172107 (2007).
- [53] P. Varotsos, K. Alexopoulos. Phys. Status Solidi B, **110** (9), 9 (1982).

Редактор Л.В. Беляков

Self-diffusion parameters in carbon subgroup crystals

M.N. Magomedov

Institute for Geothermal Research
of Dagestan Scientific Centre,
Russian Academy Sciences,
367003 Makhachkala, Russia

Abstract The parameters of self-diffusion in the carbon subgroup crystals: C, Si, Ge, α -Sn and Pb — were calculated. It is shown that an account of quantum effects in the delocalization of atoms brings about that under low temperature (below Debye temperature) the parameters of self-diffusion have the strong temperature dependence self-diffusion entropy being negative: $s_d < 0$. With growing of the temperature the function s_d moves over to the positive region of values. All the thermodynamic parameters of self-diffusion in the semiconductor crystals of the carbon subgroup are calculated without any fitting parameters. The temperature dependences of self-diffusion parameters were studied for crystals of IVa subgroup elements at the isobarically heating from $T = 0$ to the melting temperatures. A good agreement with the experimental data and the theoretical estimations reported by other authors was obtained. The correlation of entropy and enthalpy of self-diffusion, and the correlation of the volume and entropy of self-diffusion for all temperature range are discussed.