

10,11

О вычислении температуры Дебая и температуры фазового перехода кристалл—жидкость для бинарного сплава замещения

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 августа 2017 г.

В окончательной редакции 30 октября 2017 г.)

Предложена методика получения параметров межатомного потенциала парного взаимодействия для бинарного сплава замещения, которая учитывает отклонение параметра решетки сплава от правила Вегарда. На основе данной методики сделан расчет температуры Дебая и параметров Грюнайзена для сплава SiGe. Показано, что все эти функции изменяются при изменении концентрации германия нелинейно. На основании данной методики и критерия плавления Линдеманна предложена методика расчета температур солидуса и ликвидуса для неупорядоченного сплава замещения. Методика протестирована на сплаве SiGe и показала хорошее согласие с экспериментальными данными. Показано, что при уменьшении размера нанокристалла твердого раствора замещения разница между температурами ликвидуса и солидуса уменьшится тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45797.251

1. Введение

На сегодняшний день нет единого мнения о том, как рассчитать температуру Дебая (Θ) для сплава бинарного состава $A_{1-C}B_C$ по параметрам чистых компонентов. Поэтому используют различные процедуры усреднения. Чаще всего используется выражение среднего арифметического по концентрации [1], т.е.

$$\Theta(A_{1-C}B_C) = (1 - C)\Theta_A + C\Theta_B = \Theta_A + C(\Theta_B - \Theta_A), \quad (1)$$

где Θ_A — температура Дебая кристалла растворителя, Θ_B — температура Дебая кристалла растворенного элемента, C — атомная концентрация растворенного элемента.

Вместе с тем как было экспериментально показано [2], зависимость $\Theta(C)$ в общем случае имеет нелинейный характер. Известно, что температура Дебая зависит от плотности, а плотность в подавляющем большинстве твердых сплавов меняется с концентрацией нелинейно. Возникает вопрос — как будет зависеть температура Дебая от концентрации бинарного сплава, если его параметр решетки меняется с концентрацией нелинейно? Для ответа на поставленный вопрос рассмотрим сплав двух изоструктурных веществ А и В и используем приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, которое также называют „квазихимическим“ приближением [3]. При изучении бинарной смеси $A_{1-C}B_C$ сначала необходимо определить закон парного межатомного взаимодействия как однородных атомов (А-А и В-В), так и разных атомов между собой: (А-В).

2. Межатомный потенциал для бинарного сплава

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырехпараметрического потенциала Ми–Леннарда–Джонса, имеющего вид [4]

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b - a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (2)$$

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

Вопрос о том, как из параметров потенциала (2) для чистых компонентов получить параметры межатомного потенциала для пары разнородных атомов до сих пор не решен. Поэтому во многих работах используются правила комбинирования Лоренца–Бертло (Lorentz-Berthelot combining rules), в которых для получения r_0 и D для разных атомов используется среднее арифметическое и среднее геометрическое от соответствующих параметров чистых веществ [4, стр. 149, 185, 447]

$$r_{0AB} = (r_{0A} + r_{0B})/2, \quad (3)$$

$$D_{AB} = (D_A D_B)^{1/2}. \quad (4)$$

Что касается степенных параметров потенциала (2), то для них до сих пор нет единого мнения по процедуре усреднения как для a , так и для b . Поэтому для простоты берут среднее арифметическое от соответствующих значений для чистых веществ.

Выражения (3) и (4) первоначально были предложены для изучения смеси химически не взаимодействующих

газов: (3) было предложено Н.А. Lorentz в 1881 году, а (4) ввел Daniel Berthelot в 1898 году. Выражение (3) противоречит правилу аддитивности молярных объемов, и не учитывает того факта, что в большинстве твердых сплавов параметр решетки меняется с концентрацией нелинейно, т.е. наблюдается отклонение от правила Vegарда (Vegard's law) [5,6]. Формула (4) также ничем не обоснована. Но, несмотря на это, выражения (3) и (4) до сих пор используются для расчета свойств бинарных смесей газов, жидкостей и твердых сплавов различной природы.

Для усреднения параметров потенциала (2) мы используем процедуру, которая учитывает отклонение параметра решетки сплава от правила Vegарда. Пусть P_A и P_B это вероятности нахождения в узле смешанной решетки атома сорта А и В соответственно. Тогда для вероятности одновременного нахождения в соседних узлах решетки атомов одного сорта и атомов разных сортов можно принять: $P_{AA} = P_A^2$, $P_{BB} = P_B^2$ и $P_{AB} = 2P_AP_B$. Число парных связей для пар атомов одного сорта и для пар разных атомов равно [3]

$$N_{AA} = (k_n/2)NP_A^2, \quad N_{BB} = (k_n/2)NP_B^2,$$

$$N_{AB} = k_nNP_AP_B,$$

где $N = N_A + N_B$ — общее число атомов в сплаве, k_n — первое координационное число, т.е. число ближайших к данному атому узлов решетки.

Тогда, учитывая, что общее число парных связей в сплаве равно: $NN = (k_n/2)N$, для среднего значения какого-либо H -параметра межатомного потенциала (2) сплава можно получить выражение

$$H(A_{1-c}B_c) = P_A^2H_A + P_B^2H_B + 2P_AP_BH_{AB}, \quad (5)$$

где H_{AB} — параметр межатомного потенциала (2) для решетки с равным числом однородно распределенных по решетке атомов обоих сортов, с учетом релаксации такой решетки к минимуму энергии.

Входящие в (5) функции P_A и $P_B = 1 - P_A$ определим как геометрические вероятности того, что точка, случайно поставленная на линию длиной $(1 - C)r_{0A} + Cr_{0B}$, попадет на отрезки r_{0A} или r_{0B} соответственно

$$P_A(C) = \frac{(1 - C)r_{0A}}{(1 - C)r_{0A} + Cr_{0B}},$$

$$P_B(C) = \frac{Cr_{0B}}{(1 - C)r_{0A} + Cr_{0B}}. \quad (6)$$

При внесении атомов одного сорта в решетку из атомов другого сорта объем общей решетки V_{AB} релаксирует так, чтобы достигался минимум свободной энергии. Поэтому разложим удельную (на атом своей подрешетки) свободную энергию для каждой из подрешеток в ряд по степеням отклонения удельного объема:

$\Delta V_i = V_{AB} - V_{i0}$, при постоянной температуре (T)

$$F(A) = F(A)_0 + \left(\frac{\partial F(A)}{\partial V}\right)_{T,V_A} \Delta V_A + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F(A)}{\partial V^2}\right)_{T,V_A} (\Delta V_A)^2,$$

$$F(B) = F(B)_0 + \left(\frac{\partial F(B)}{\partial V}\right)_{T,V_B} \Delta V_B + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F(B)}{\partial V^2}\right)_{T,V_B} (\Delta V_B)^2.$$

Таким образом, добавочная удельная свободная энергия решетки с равным числом атомов разного сорта будет равна

$$\Delta F_{AB} = -P(\Delta_A + \Delta V_B) + \frac{1}{2} \left[\frac{B_A}{V_A} (\Delta V_A)^2 + \frac{B_B}{V_B} (\Delta V_B)^2 \right], \quad (7)$$

где

$$P = -(\partial F(A)/\partial V)_T = -(\partial F(B)/\partial V)_T$$

— давление, которое одинаково для обеих решеток,

$$B_i = V_i(\partial^2 F(i)/\partial V^2)_T = -V_i(\partial P/\partial V_i)_T$$

— изотермический модуль упругости для решетки i -го компонента.

Из условия минимума функции (7):

$$(\partial \Delta F_{AB}/\partial V_{AB})_{T,P} = 0,$$

можно получить выражение для удельного объема смешанной решетки, состоящей из равного числа атомов разных сортов (т.е. для решетки эквиатомного состава), которая находится под давлением

$$V_{AB} = \frac{V_A + C_N V_B}{1 + C_N} + 2 \frac{P V_A}{B_A (1 + C_N)}, \quad (8)$$

где введена функция, учитывающая разницу в сжимаемостях чистых компонент

$$C_N = \frac{B_B}{B_A} \frac{V_A}{V_B}. \quad (9)$$

Так как исходные и смешанная решетки имеют одинаковую структуру, то для параметра r_{0AB} смешанной решетки эквиатомного состава, находящейся при нулевых значениях давления и температуры ($P = 0, T = 0$ К) можно принять

$$r_{0AB} = \left(\frac{r_{0A}^3 + C_N r_{0B}^3}{1 + C_N} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

где параметр, учитывающий разницу в сжимаемостях чистых компонент для смешанной решетки эквиатомного состава, будет иметь вид

$$C_N = \frac{R_B}{B_A} \left(\frac{r_{0A}}{r_{0B}} \right)^3. \quad (11)$$

Для простоты расчет параметра D_{AB} будем проводить с помощью выражения (4), а для расчета величин b_{AB} и a_{AB} используем среднее арифметическое от соответствующих значений для чистых компонент

$$D_{AB} = (D_A D_B)^{1/2}, \quad b_{AB} = (b_A + b_B)/2, \\ a_{AB} = (a_A + a_B)/2. \quad (12)$$

Значение средней массы атома для сплава $m(C)$ будем рассчитывать, как среднее геометрическое от масс составляющих сплав атомов

$$m(C) = \left(\frac{P_A}{m_A} + \frac{P_B}{m_B} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Таким образом, мы моделируем твердый раствор $A_{1-C}B_C$ из N_A и N_B атомов с разной атомной массой изоструктурным виртуальным кристаллом из $N = N_A + N_B$ одинаковых атомов, масса каждого из которых меняется с концентрацией ($C = N_B/N$) по формуле (13), а параметры парного межатомного взаимодействия меняются с C согласно соотношениям (5), (6) и (10)–(12).

3. Методика расчета температуры Дебая, параметров Грюнайзена и фазовой диаграммы раствора

Получив зависимость параметров потенциала (2) и средней массы атома от концентрации компонентов, можно рассчитать температуру Дебая для сплава по методике, предложенной в [7,8] для однокомпонентного кристалла

$$\Theta(m) = A_m(m)\xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(m)\xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (14)$$

где k_B — постоянная Больцмана, функция $A_w(m)$ возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле:

$$A_w(m) = K_R(m) \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \\ K_R(m) = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}, \quad (15)$$

где \hbar — постоянная Планка, c — расстояние между центрами ближайших атомов.

Исходя из (14) и (15) можно рассчитать первый (γ), второй (q) и третий (z) параметры Грюнайзена по формулам

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \quad (16)$$

$$g = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \quad (17)$$

$$z = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma(1+4X_w) - 2q \\ = \gamma \left(\frac{1+3X_w}{1+X_w} \right) = \frac{(b+2)}{6} \frac{(1+3X_w)}{(1+X_w)^2}, \quad (18)$$

где $X_w = A_w(m)\xi/\Theta$ — величина, определяющая роль „нулевых колебаний“ атомов при расчете температуры Дебая и параметров Грюнайзена.

С помощью (14)–(18) можно рассчитать как температуру Дебая и параметры Грюнайзена сплава: $\Theta(m)$, $\gamma(m)$, $q(m)$, $z(m)$, так и парциальные значения данных параметров для составляющих сплав компонентов: $\Theta(m_i)$, $\gamma(m_i)$, $q(m_i)$, $z(m_i)$, т.е. для подрешетки атомов массой m_i , в которой все параметры межатомного потенциала меняются с концентрацией по предложенным здесь формулам (5), (6) и (10)–(12).

Исходя из модели плавления Линдемманна, для температуры плавления однокомпонентного вещества было получено выражение [9]

$$k_B T_m = \left(\frac{3}{16} \right) X_L^2 m \left(\frac{c k_B \Theta}{\hbar} \right)^2, \quad (19)$$

где $X_L = ((r^2)/c^2)^{1/2}$ — параметр Линдемманна, представляющий собой отношение амплитуды колебания атомов к c — расстоянию между центрами ближайших атомов при температуре плавления.

Известно, что при нагреве твердого раствора сначала плавится подрешетка более легкоплавкого компонента В, а при охлаждении жидкого сплава сперва кристаллизуется подрешетка более тугоплавкого компонента А. Исходя из этого и формулы (19) для T_s — температуры солидуса (для плавления подрешетки более легкоплавкого компонента В) и T_l — температуры ликвидуса (для кристаллизации более тугоплавкого компонента А) можно принять выражения следующего вида:

$$T_s(C) = T_m(B) P_B(C) \frac{m(C)}{m_B} \left[\frac{c(C)\Theta(m)}{c_B\Theta(m_B)} \right]^2 \left[\frac{X_{LB}}{X_L(C)} \right]^2 \\ + T_m(A) P_A(C), \quad (20)$$

$$T_l(C) = T_m(A) P_A(C) \frac{m(C)}{m_A} \left[\frac{c(C)\Theta(m)}{c_A\Theta(m_A)} \right]^2 \left[\frac{X_{LA}}{X_L(C)} \right]^2 \\ + T_m(B) P_B(C). \quad (21)$$

Здесь $T_m(i)$ — температура плавления чистой решетки для i -го компонента, $c(C)/c_i$ — отношение расстояний между центрами ближайших атомов в решетке раствора и в чистой решетке i -го компонента, $\Theta(m)/\Theta(m_i)$ — отношение температуры Дебая в решетке раствора и парциальной температуры Дебая для подрешетки i -го компонента, $X_L(C)/X_{Li}$ — отношение параметров Линдемманна в решетке раствора и в чистой решетке i -го компонента.

Отметим, что на сегодняшний день в литературе нет выражений типа (20) и (21), позволяющих рассчитать

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала (2), определенные в [8,10], экспериментальные значения модуля упругости из [11] и температуры плавления из [12], и рассчитанные в [13] значения параметра Линдемманна

Вещество	m , amu	r_0 , 10^{-10} m	D/k_B , K	b	a	B , GPa [10,11]	T_m , K [12]	X_L [13]
Si	28.09	2.351	64286.16 26921.28	4.0	2.48	97.7	1687.15	0.136 ± 0.015
Ge	72.59	2.450	46764.12 22511.76	4.3	2.75	74.9	1211.45	0.1245 ± 0.015

Примечание. В колонке для D/k_B в первой строке показано значение D_b/k_B , а во второй строке D_s/k_B .

функции $T_s(C)$ и $T_l(C)$ по параметрам парного межатомного потенциала чистых компонент.

4. Результаты расчета для твердого раствора SiGe

Для расчетов был выбран сплав замещения SiGe, который на всем интервале концентрации имеет структуру алмаза: $k_n = 4$. Параметры парного межатомного потенциала (2) для чистых кристаллов Si и Ge были определены в [8,10] и представлены в табл. 1. Там же показаны экспериментальные значения модуля упругости из [11] и температуры плавления из [12], а также рассчитанные в [13] значения параметра Линдемманна для кремния и германия.

Как было показано в [8,10,14], значение глубины потенциальной ямы для ковалентных кристаллов можно определить двумя путями: из модуля упругости (B_0) и из удельной энергии атомизации (L_0) кристалла при $T = 0$ K и $P = 0$

$$D_b = \frac{18B_0V_0}{k_n a b N} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_0}{k_n/2}.$$

Для металлов эти две формулы дают одинаковый результат, а для ковалентных кристаллов глубина межатомного потенциала, восстановленная из модуля упругости (D_b) приблизительно в два раза больше той величины, что следует из энергии атомизации кристалла (D_s). Причем, разница: $\Delta D = D_b - D_s$, для кристаллов из элементов подгруппы углерода (алмаз, Si, Ge, α -Sn, Pb) уменьшается с ростом массы атома m , и для свинца становится равной нулю: $\Delta D(\text{Pb}) = 0$. Энергия всей межатомной связи (D_b) проявляется при упругой (обратимой) деформации, а энергия „слабой“ связи (D_s) проявляется при пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла. Из значения D_b 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 (2) определяется величиной D_s . Поэтому из величины D_s определяются такие (связанные с разрывом межатомных

связей) параметры, как энергия сублимации, энергия активационных процессов (образования вакансий и самодиффузии), и удельная поверхностная энергия. Оба эти значения глубины потенциала (2) представлены в табл. 1: в первой строке D_b — для упругой (обратимой) деформации, а во второй D_s — для пластической (необратимой) деформации ковалентных кристаллов кремния и германия.

Используя указанные в табл. 1 параметры потенциала „упругого“ типа (т.е. с глубиной D_b), из выражений (10)–(12) получим значения, определяющие изменение параметров межатомного потенциала (2) с

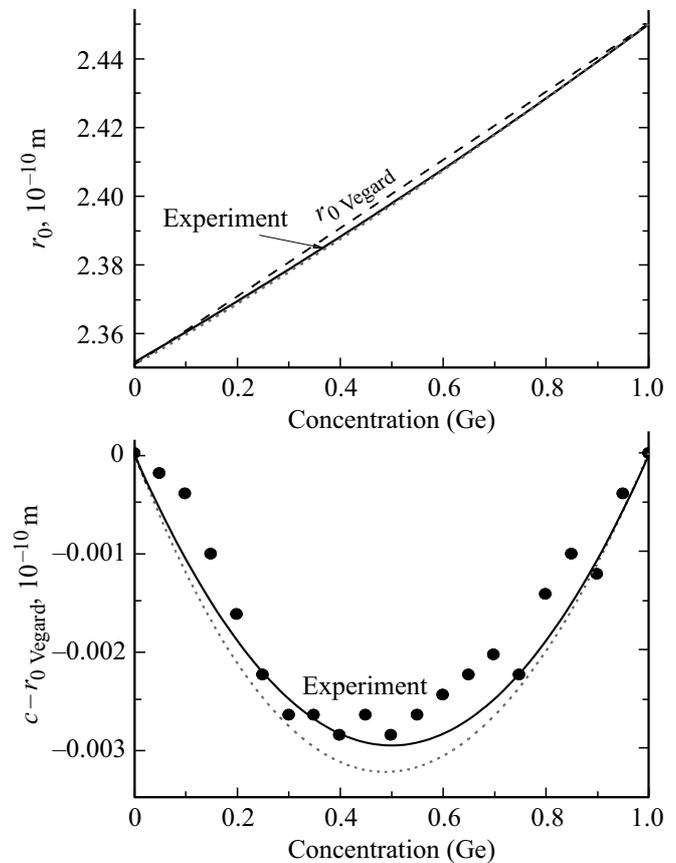


Рис. 1. Сверху — зависимость величины $c(C)$ от концентрации сплава SiGe. На нижнем графике — разность $c(C) - r_{0 \text{ Vegard}}(C)$. Точки и сплошная кривая — экспериментальные данные, точечная линия — результат наших расчетов.

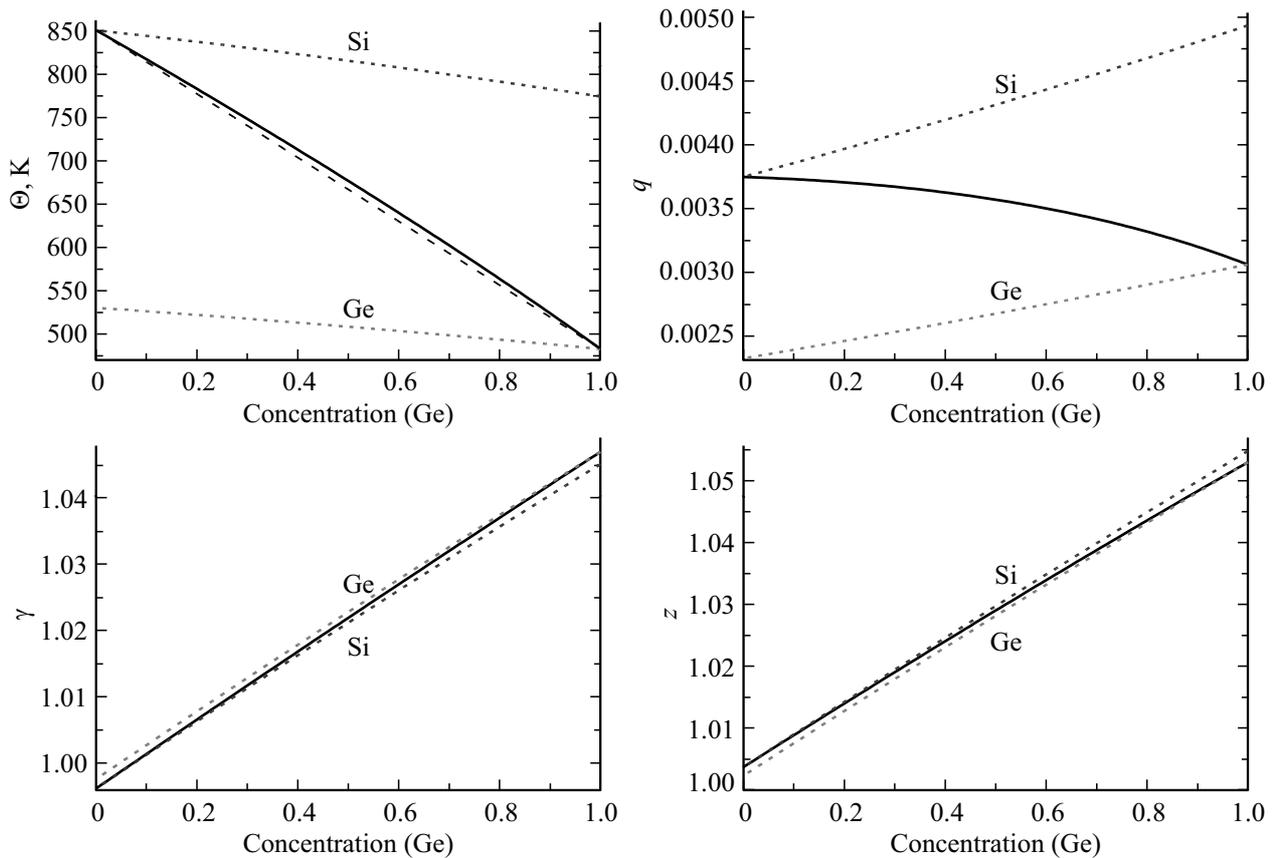


Рис. 2. Концентрационные зависимости (слева, сверху) для: температуры Дебая, первого (справа, сверху вниз), второго и третьего параметров Грюнайзена сплава SiGe. Сплошной центральной кривой показана рассчитанная нами зависимость для общего параметра, точечными линиями показаны зависимости для парциальных параметров.

концентрацией Ge для сплава $Si_{1-c}Ge_c$:

$$C_N = 0.677024, \quad r_{0SiGe} = 2.39196 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$D_{SiGe}/k_B = (D_{Si}D_{Ge})^{1/2}/k_B = 54829.61 \text{ K},$$

$$b_{SiGe} = (b_{Si} + b_{Ge})/2 = 4.15,$$

$$a_{SiGe} = (a_{Si} + a_{Ge})/2 = 2.615.$$

На рис. 1 вверху показана экспериментальная зависимость для $c(C)$ — расстояния между центрами ближайших атомов и для рассчитанного нами значения $r_0(C)$ — параметра координаты минимума парного потенциала (2) для сплава $Si_{1-c}Ge_c$. Верхняя пунктирная прямая — расчет по правилу Вегарда

$$r_{0 \text{ Vegard}}/[10^{-10} \text{ m}] = 2.351(1 - C) + 2.45 \cdot C. \quad (22)$$

Сплошная кривая — это экспериментальная зависимость из [5]

$$c_{\text{exper}}/[10^{-10} \text{ m}] = 2.35205 + 0.08661 \cdot C + 0.0112 \cdot C^2. \quad (23)$$

Эта зависимость определена из экспериментальных данных для параметра решетки (l), который для струк-

туры алмаза связан с кратчайшим межатомным расстоянием соотношением

$$c = (3^{1/2}/4)l = 0.4330127l.$$

Нижняя точечная кривая, которая практически сливается с зависимостью (23), это результат наших расчетов для $r_0(C)$.

На рис. 1 внизу показана зависимость разности $c(C) - r_{0 \text{ Vegard}}(C)$ от концентрации Ge: точки и сплошная кривая — экспериментальные данные из [5] и разность между зависимостями (22) и (23); точечная линия — результат наших расчетов. Из рис. 1 видно, что наша зависимость достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, которые получены в [5] при $T = 300 \text{ K}$ с точностью $\pm 0.0005 [10^{-10} \text{ m}]$. Это позволяет утверждать, что отклонение от правила Вегарда обусловлено не только различной сжимаемостью решеток чистых компонент сплава (как это утверждалось в [5,6]), но и разным размером атомов, который определяет геометрические вероятности обнаружить атом в сплаве (6).

Отметим, что расчеты методом функционала плотности, проведенные в работе [6], показали плохое согласие с экспериментальными данными из [5]. Значение $|dc(C)|$

Таблица 2. Рассчитанные значения температуры Дебая и параметров Грюнайзена при разной величине глубины межатомного потенциала для чистых кристаллов

Кристалл	Θ , К	$\Theta(m_i)$, К	γ	$\gamma(m_i)$	$q \cdot 10^3$	$q(m_i) \cdot 10^3$	z	$z(m_i)$	Θ_{exper} [8]	γ_{exper} [15]
Si	850.185	773.823	0.9963	1.0451	3.747	4.932	1.0037	1.0549	638–648.8	1.00 ± 0.03
	549.058	535.789	0.9942	1.0429	5.802	7.124	1.0057	1.0570		
Ge	482.222	529.619	1.0470	0.9977	3.063	2.328	1.0530	1.0023	373.3–374	1.05 ± 0.03
	334.147	342.297	1.0456	0.9964	4.420	3.602	1.0544	1.0036		

Примечание. В первой строке показаны значения, полученные при D_b , т.е. для потенциала „упругого“ типа, а во второй строке — при D_s , т.е. для потенциала „пластичного“ типа. В двух правых столбцах показаны области разброса экспериментальных значений для температуры Дебая из обзора [8] и первого параметра Грюнайзена из [15].

в точке максимума, т.е. при $C(\text{Ge})=0.5$ в [6] получилось очень большим: $\Delta c(C=0.5) = -0.039$, в то время как в [5] было получено: $\Delta c(C=0.5) = -0.00299 \pm 0.0005$, а в наших расчетах: $\Delta r_0(C=0.5) = -0.00324 [10^{-10} \text{ м}]$.

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости для температуры Дебая: первого, второго и третьего параметров Грюнайзена сплава SiGe. Расчет выполнен по формулам (14)–(18) при использовании потенциала „упругого“ типа (т.е. с D_b) и при $c = r_0$, т.е. при $P = 0$ и $T = 0 \text{ К}$.

На всех четырех графиках рис. 2 сплошной центральной кривой показана рассчитанная нами зависимость для общего параметра. Точечные линии — результат расчета парциальных значений параметра для виртуальной подрешетки с массой атома одного из компонент, но межатомное взаимодействие между атомами в которой описывается межатомным парным потенциалом (2) с параметрами зависящими от концентрации компонент. На рис. 2 символом элемента указано, что данная зависимость относится к подрешетке данного компонента. На графике для температуры Дебая пунктирной прямой, лежащей рядом с зависимостью $\Theta(m)$, показана зависимость, рассчитанная как среднее арифметическое по концентрации от температур Дебая, вычисленных для чистых кристаллов:

$$\Theta/[K] = 850.185(1 - C) + 482.222 \cdot C. \quad (24)$$

Из рис. 2 видно, что зависимости общей температуры Дебая $\Theta(m)$ и параметров Грюнайзена от концентрации германия нелинейные. Это обусловлено как нелинейной зависимостью параметра $r_0(C)$ (см. рис. 1), так и нелинейной зависимостью других трех параметров парного потенциала (2) от концентрации Ge.

Отметим, что при использовании потенциала „пластичного“ типа (т.е. с глубиной D_s , которая приведена в нижних строках табл. 1), форма графиков будет аналогична тем, что показаны на рис. 2, но численные значения параметров изменятся. В табл. 2 представлены рассчитанные по формулам (14)–(18) значения температуры Дебая и параметров Грюнайзена при разной величине глубины межатомного потенциала для чистых кристаллов. В первой строке показаны значения, полученные при D_b , т.е. для потенциала „упругого“ типа, а

во второй строке — при D_s , т.е. для потенциала „пластичного“ типа. Общие значения параметров рассчитаны для чистого кристалла. Эти значения соответствуют точкам на графиках рис. 2, где соединяются сплошная и пунктирная линии на вертикальной оси. Парциальные значения параметров (вида $H(m_i)$) рассчитаны для чистого кристалла j -го компонента со значением массы атома i -го компонента. Эти парциальные значения соответствуют точкам на графиках рис. 2, где пунктирная линия для i -го компонента достигает вертикальной оси, т.е. при 100% концентрации j -го компонента. В правых столбцах табл. 2 показаны области разброса экспериментальных значений для температуры Дебая из обзора [8, стр. 92] и для первого параметра Грюнайзена из [15] при $P = 0$ и $T = 300 \text{ К}$. Легко видеть, что экспериментальные значения для чистых кристаллов укладываются в интервал между значениями Θ и γ , рассчитанными при D_b и при D_s .

К сожалению, в литературе нет экспериментальных концентрационных зависимостей для температуры Дебая и параметров Грюнайзена для твердого раствора SiGe. Поэтому представленные на рис. 2 рассчитанные результаты сравнивать не с чем. Но фазовая диаграмма (т.е. концентрационные зависимости для температуры солидуса и ликвидуса) сплава SiGe, экспериментально изучена очень хорошо многими авторами и в общепринятом виде представлена в обзоре [12].

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости для температуры солидуса и ликвидуса сплава SiGe, рассчитанные при использовании потенциала „упругого“ типа. Заметим, что при переходе к потенциалу „пластичного“ типа фазовая диаграмма практически не изменится. Это связано с тем, что входящее в формулы (20) и (21) отношение температуры Дебая в решетке раствора к парциальной температуре Дебая для подрешетки i -го компонента: $\Theta(m)/\Theta(m_i)$ для сплава SiGe не изменяются, ввиду малости энергии „нулевых колебаний“ по сравнению с глубиной межатомной связи для Si и Ge

$$\frac{k_B A_w(m) \xi^2}{8D} \ll 1, \quad \Theta(m) \cong \left[\frac{8A_w(m)D}{k_B} \right]^{1/2}. \quad (25)$$

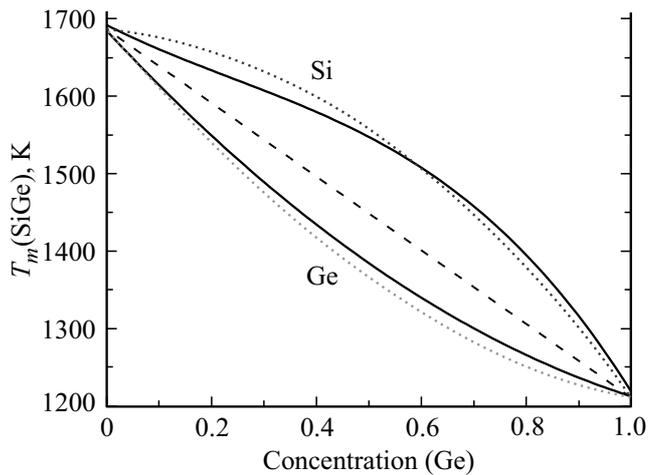


Рис. 3. Фазовая диаграмма сплава SiGe. Верхние выпуклые кривые — концентрационные зависимости для температуры ликвидуса, нижние вогнутые линии — концентрационные зависимости для температуры солидуса. Сплошные кривые — экспериментальные зависимости из [12], точечные линии — расчетные зависимости. Пунктирная прямая — расчет по формуле (26).

Сплошными кривыми на рис. 3 показаны экспериментальные зависимости из [12], имеющие следующий вид:

$$T_s/[K] = 1685.36071 - 728.64808C + 256.08582C^2,$$

$$R_{cor} = 0.9997,$$

$$T_l/[K] = 1692.57829 - 342.4064C + 343.75438C^2 - 474.08838C^3, \quad R_{cor} = 0.99814.$$

Данные зависимости получены путем аппроксимации экспериментальных данных из [12] указанными полиномами с коэффициентом достоверности R_{cor} .

Пунктирные кривые получены из формул (20) и (21) для подрешеток германия — нижняя вогнутая кривая: $T_s(\text{Ge})$, и кремния — верхняя выпуклая кривая: $T_l(\text{Si})$, при использовании данных из табл. 1. При этом для концентрационной зависимости параметра Линдемманна, в соответствии с результатами [13], использовалась формула вида: $X_L(C) = 0.136P_{\text{Si}} + 0.1245P_{\text{Ge}}$, откуда следует:

$$X_L(C)/X_{L\text{Si}} = P_{\text{Si}} + 0.91544P_{\text{Ge}},$$

$$X_L(C)/X_{L\text{Ge}} = P_{\text{Ge}} + 1.09237P_{\text{Si}}.$$

Пунктирной прямой на рис. 3 показана зависимость, рассчитанная как среднее арифметическое по концентрации от температур плавления чистых решеток Si и Ge:

$$T_m(C)/[K] = 1211.45C + 1687.15(1 - C). \quad (26)$$

Как видно из рис. 3, согласие рассчитанной фазовой диаграммы с экспериментальной вполне хорошее, что говорит о корректности как метода усреднения параметров парного межатомного потенциала, так и метода расчета общей и парциальной температуры Дебая и формул (20), (21).

В заключение отметим, что полученные результаты можно использовать во многих прикладных задачах. Например, используя зависимость для параметров парного межатомного взаимодействия от концентрации (соотношения (5), (6) и (10)–(12)) и зависимость для $m(C)$ в виде (13), можно с помощью методики из [14] рассчитывать изменение решеточных свойств твердого раствора с ростом давления.

5. Об изменении фазовой диаграммы при уменьшении размера нанокристалла

Методику также можно использовать для изучения эволюции фазовой диаграммы сплава замещения при уменьшении размера системы. Известно [8,16], что при уменьшении размера кристалла (или числа атомов N) уменьшается среднее (по нанокристаллу) координационное число $k_n(N)$, причем уменьшение будет тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Это уменьшение $k_n(N)$, согласно (14) или (25), ведет к уменьшению температуры Дебая: $\Theta(N) \sim k_n(N)^{1/2}$, и, согласно (19), приводит к уменьшению температуры плавления: $T_m(N) \sim \Theta(N)^2 \sim k_n(N)$. Применительно к нанокристаллу твердого раствора замещения это приведет к тому, что в формулах (20) и (21) с уменьшением размера будут уменьшаться только значения T_{mA} и T_{mB} . Из этого следует, что разность между температурой ликвидуса и солидуса нанокристалла раствора будет уменьшаться при уменьшении его размера (т.е. числа атомов в нем) согласно зависимости

$$\begin{aligned} \Delta T_{ls}(C, N) &= T_l(C, N) - T_s(C, N) \\ &= k_n(N)\Delta T_{ls}(C, N = \infty). \end{aligned} \quad (27)$$

Этот вывод о понижении значений T_{mA} , T_{mB} и ΔT_{ls} при уменьшении размера нанокристалла согласуется с результатами, полученными более сложными методами для сплавов замещения SiGe в [17] и NiCu в [18,19].

Отметим, что как было показано в [8,16] на примере RP-модели, при отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели это форма куба) функция $k_n(N)$ уменьшается с уменьшением N сильнее. Поэтому при переходе к менее энергетически стабильным формам нанокристалла (стержневидные или пластинчатые) значения T_{mA} , T_{mB} и ΔT_{ls} будут

уменьшаться с уменьшением числа атомов N более заметно.

С другой стороны, как было показано в работах [20,21] на примере чистых металлов и кремния, при некотором значении числа атомов (N_0) теплота фазового перехода кристалл–жидкость (ФПК–Ж) исчезает: $h(N_0) = 0$. В кластере такого (N_0) размера ФПК–Ж уже невозможен. Из этого понятно, что для кластера из N_0 атомов (при любой концентрации компонент) классифицировать в каком фазовом состоянии (твердом или жидком) находится данный кластер невозможно, и для такого кластера выполняется: $\Delta T_{ls}(C, N_0) = 0$. При этом в рамках RP-модели величина N_0 увеличивается при отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы. Это также указывает на уменьшение величины $\Delta T_{ls}(C, N)$ с уменьшением числа атомов N тем заметнее, чем более форма нанокристалла отклонена от наиболее оптимальной формы.

6. Выводы

Разработана методика получения концентрационной зависимости параметров парного межатомного потенциала для бинарного неупорядоченного твердого раствора замещения. Методика использует геометрическую вероятность обнаружения атома в растворе (которая учитывает разницу в размерах атомов компонент раствора), и учитывает отклонение межатомного расстояния раствора от правила Вегарда. На примере сплава $\text{Si}_{1-c}\text{Ge}_c$ показано, что отклонение зависимости $r_0(C)$ от правила Вегарда связано с различной сжимаемостью решеток чистых компонентов.

Разработана методика расчета концентрационной зависимости температуры Дебая и трех параметров Грюнайзена для бинарного сплава замещения, которая позволяет изучать как общие, так и парциальные значения данных свойств. На примере сплава SiGe показано, что изменение температуры Дебая и параметров Грюнайзена при изменении концентрации сплава происходит нелинейно.

Исходя из модели Линдемманна, получены формулы для расчета температуры солидуса и ликвидуса бинарного сплава замещения. На основе полученных зависимостей рассчитана фазовая диаграмма твердого раствора замещения SiGe , и получено достаточно хорошее согласие с экспериментальными зависимостями как для температуры солидуса, так и для температуры ликвидуса.

Показано, что при уменьшении размера нанокристалла твердого раствора замещения разница между температурами ликвидуса и солидуса уменьшится тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы.

Автор благодарен Э.Н. Ахмедову, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за помощь в работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/basic.html>
- [2] T. Kumara Swamy, K.G. Subhadra, D.B. Sirdeshmukh. *Pramana J. Phys.* **43**, 1, 33 (1994).
- [3] Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. *Металлохимия*. Изд-во МГУ, М. (1986). 264 с.
- [4] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. ИЛ, М. (1961). 931 с. [J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtiss, B.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. J. Wiley and Sons, N.Y. (1954). 1249 p.]
- [5] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Paff. *J. Phys. Chem.* **68**, 10, 3021 (1964).
- [6] J.J. Pulikkotil, A. Chroneos, U. Schwingenschlögl. *J. Appl. Phys.* **110**, 3, 036105 (2011).
- [7] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **45**, 1, 33 (2003).
- [8] М.Н. Магомедов. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*. Физматлит, М. (2010). 544 с.
- [9] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **80**, 9, 141 (2010).
- [10] М.Н. Магомедов. *Журн. неорган. химии* **49**, 12, 2057 (2004).
- [11] С.М. Стишов. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 1, 25 (2000).
- [12] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian. *Bulletin Alloy Phase Diagrams* **5**, 2, 180 (1984).
- [13] T. Soma. *J. Phys. C* **15**, 9, 1873 (1982).
- [14] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **59**, 6, 1065 (2017).
- [15] А.Ф. Гончаров. *Успехи физических наук* **152**, 2, 317 (1987).
- [16] М.Н. Магомедов. *Кристаллография* **62**, 3, 487 (2017).
- [17] S. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arroyave, W.A. Goddard III FRSC, S. Shankare. *Nanoscale* **7**, 21, 9868 (2015).
- [18] A.S. Shirinyan. *Beilstein J. Nanotechnology* **6**, 1811 (2015).
- [19] M.J. Cui, H. Lu, H. Jiang, Z. Cao, X. Meng. *Sci. Rep.* **7**, 41990, 1 (2017).
- [20] Q.S. Mei, K. Lu. *Progr. Mater. Sci.* **52**, 8, 1175 (2007).
- [21] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **86**, 5, 92 (2016).