

10,12

## Изменение термодинамических свойств твердого раствора Si–Ge при уменьшении размера нанокристалла

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2019 г.

В окончательной редакции 10 июня 2019 г.

Принята к публикации 10 июня 2019 г.

В рамках модели „среднего атома“ для бинарного сплава рассчитано уравнение состояния и термодинамические свойства твердого раствора замещения  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$ . Используя RP-модели нанокристалла, рассчитаны изменения как уравнения состояния, так и термодинамических свойств при переходе от макрокристалла к нанокристаллу из 222 атомов с геометрической поверхностью Гиббса. Расчеты были проведены вдоль изотерм  $T = 100, 300$  и  $1000$  К, в диапазоне давлений:  $-1 < P < 7$  ГПа. Изучено изменение свойств как при изохорическом, так и при изобарическом ( $P = 0$ ) уменьшении числа атомов в нанокристалле. Показано, что при изобарическом ( $P = 0$ ) уменьшении размера удельный объем нанокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$  увеличивается тем больше, чем больше температура нанокристалла.

**Ключевые слова:** нанокристалл, изохора, изобара, кремний, германий.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48424.484

### 1. Введение

Сплав Si–Ge широко используется в современной наноэлектронике, как в качестве гетероструктуры, так и в качестве квантовых точек [1,2]. Вместе с тем термодинамические свойства данного неупорядоченного твердого раствора замещения изучены сравнительно мало, особенно в наноразмерном состоянии.

Отметим, что в литературе до сих пор нет данных об уравнении состояния данного сплава даже в макрокристаллическом состоянии. Поэтому целями данной работы являются:

1. вычисление с единых позиций как уравнения состояния, так и термодинамических свойств макрокристалла Si–Ge эквиатомного состава (то есть  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$ );

2. изучение изменения уравнения состояния и данных свойств при уменьшении размера нанокристалла.

Но экспериментальное изучение размерных зависимостей проводят, как правило, в изобарических условиях, то есть когда давление в системе постоянно:  $P = \text{const}$ . Вместе с тем теоретические расчеты проводят, в большинстве работ, для изохорического процесса (то есть при постоянной плотности:  $R = \text{const}$ ). Это связано с тем, что в эксперименте трудно сохранить постоянной плотность нанокристалла, а в теоретических моделях трудно было определить поверхностное давление, а потому и уравнение состояния нанокристалла. В связи с этим возникли следующие вопросы.

1. Насколько велика разница в изменении того или иного свойства при изохорическом и при изобарическом уменьшении размера нанокристалла?

2. Какие свойства изменяются слабо при изохорическом либо изобарическом уменьшении размера нанокристалла?

Поэтому в данной работе мы изучим размерное изменение термодинамических свойств твердого раствора замещения  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$ , как при изохорическом, так и при изобарическом уменьшении числа атомов в нанокристалле при различных температурах.

### 2. Метод расчета термодинамических свойств кристалла

Предположим, что атомы взаимодействуют посредством парного четырех параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, имеющего 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 коэффициенты.

Данные параметры для кристаллов кремния и германия были определены и апробированы нами в работе [3]. Для бинарного кристалла  $\text{Si}_{1-C}\text{--Ge}_C$  со структурой сфалерита (алмаза) параметры потенциала (1) были определены нами в [4] на основании результатов работы [3]. При расчете данных параметров в [4], мы использовали метод „среднего атома“, то есть твердый раствор  $A_{1-C}B_C$  из  $N_A$  и  $N_B$  атомов с разной атомной массой  $m_A$  и  $m_B$  моделировали изоструктурным виртуальным кристаллом из  $N = N_A + N_B$  одинаковых „средних“ атомов. Значение  $m(C)$  — массы „среднего атома“ такого виртуального вещества зависит от концентрации ( $C = N_B/N$ ) и рассчитывается, как среднее гармоническое от масс

составляющих сплав атомов по формуле

$$m(C) = \left( \frac{P_A}{m_A} + \frac{P_B}{m_B} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Входящие в (2) функции  $P_A$  и  $P_B = 1 - P_A$  это геометрические вероятности обнаружить атом  $A$  и  $B$  в твердом растворе замещения. Они определяются как вероятность того, что точка, случайно поставленная на линию длиной:  $(1 - C)r_{oA} + Cr_{oB}$ , попадет на отрезки  $r_{oA}$  или  $r_{oB}$  соответственно:

$$P_A(C) = \frac{(1 - C)r_{oA}}{(1 - C)r_{oA} + Cr_{oB}}, \quad (3)$$

$$P_B(C) = \frac{Cr_{oB}}{(1 - C)r_{oA} + Cr_{oB}}. \quad (4)$$

Для среднего значения какого-либо  $H$ -параметра парного межатомного потенциала (1) сплава было получено выражение:

$$H(A_{1-C}B_C) = P_A^2 H_A + P_B^2 H_B + 2P_A P_B H_{AB}, \quad (5)$$

где  $H_{AB}$  — параметр межатомного потенциала (1) для решетки, в которой с равной вероятностью обнаруживаются атомы обоих сортов ( $P_i = 0.5$ ), с учетом релаксации такой решетки к минимуму термодинамического потенциала. В [4] было получено:

$$r_{oAB} = \left( \frac{r_{oA}^3 + C_N r_{oB}^3}{1 + C_N} \right)^{1/3},$$

$$D_{AB} = (D_A D_B)^{1/2}, \quad b_{AB} = (b_A + b_B)/2, \\ a_{AB} = (a_A + a_B)/2. \quad (6)$$

Здесь параметр, учитывающий разницу в модулях сжатия ( $B_i$ ) кристаллов чистых компонент для смешанной решетки, в которой с равной вероятностью можно обнаружить атомы обоих сортов, имеет вид

$$C_N = \frac{B_B}{B_A} \left( \frac{r_{oA}}{r_{oB}} \right)^3. \quad (7)$$

Таким образом, в модели „среднего атома“ сплав  $\text{Si}_{0.5}\text{-Ge}_{0.5}$  со структурой сфалерита, моделируется виртуальным кристаллом со структурой алмаза (где первое координационное число в объеме кристалла  $k_n(\infty) = 4$  и коэффициент упаковки структуры  $k_p = 0.3401$ ), в котором масса „среднего атома“, величина  $C_N$  и параметры потенциала (1), согласно результатам работы [4], имеют следующие значения (здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана)

$$m(\text{Si-Ge}) = 40.8782 \text{ a.m.u.}, \quad C_N = 0.677024,$$

$$r_o = 2.39725 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad a = 2.61778, \quad b = 4.15309,$$

$$D_b/k_B = 54996.86 \text{ K}, \quad D_s/k_B = 24621.81 \text{ K}. \quad (8)$$

Здесь, как и в работах [3–6], для описания парной ковалентной связи введены две глубины потенциала (1):  $D_b$  — для упругой (обратимой) деформации,  $D_s$  — для пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла.

Отметим, что параметры, полученные по формулам (6) для сплава с  $P_i = 0.5$  в [4], несколько отличаются от параметров из (8), которые получены для сплава эквиатомного состава. Это связано с тем, что при  $C = 0.5$ , согласно (3), вероятность обнаружить атом кремния в решетке  $\text{Si}_{0.5}\text{-Ge}_{0.5}$  несколько меньше ( $P_{\text{Si}} = 0.4897$ ) из-за меньшего размера атома Si, по сравнению с размером атома Ge.

Определив в рамках модели „среднего атома“ параметры межатомного потенциала для сплава  $\text{Si}_{0.5}\text{-Ge}_{0.5}$ , можно, используя RP-модель из работ [5,6], рассчитать все термодинамические свойства данного твердого раствора из произвольного числа атомов ( $N$ ) при любых, соответствующих твердой фазе  $v$ - $T$ -условиях. Здесь  $T$  — температура,  $v = V/N$  — удельное (на атом) значения объема.

Для расчетов свойств макрокристалла мы используем метод, который был применен нами в работах [4,6], а для изучения свойств нанокристалла мы используем формализм RP-модели, который изложен в работах [5,6]. В рамках RP-модели нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100). Величина  $f = N_{ps}/N_{po}$  — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре основания  $N_{po}$ . Для стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для нанокристалла пластинчатой формы  $f < 1$ . Число атомов в нанокристалле, равно:  $N = f N_{po}^3 / \alpha$ , изменяется в пределах:  $2^3 / \alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi / (6k_p)$ . Среднее значение первого координационного числа  $k_n(N, f)$  зависит от размера ( $N$ ) и формы нанокристалла ( $f$ ) согласно выражению

$$k_n(N, f) = k_n(\infty) \left[ 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3} \right], \quad (9)$$

где  $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$  — координационное число для макрокристалла.

Функция формы:  $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$ , достигает минимума равного единице при  $f = 1$ , то есть при форме куба. Для пластинчатых ( $f < 1$ ) или стержневидных ( $f > 1$ ) форм значение  $Z_s(f)$  больше единицы. Поэтому функция  $k_n(f)^* = k_n(N, f) / k_n(\infty)$  из (9) при любом значении  $N$  имеет максимум при  $f = 1$ , то есть для наиболее энергетически оптимальной — кубической формы прямоугольного параллелепипеда. При этом структуру нанокристалла (характеризующуюся коэффициентом упаковки  $k_p$ ) полагаем неизменной:  $k_p = \text{const}$ .

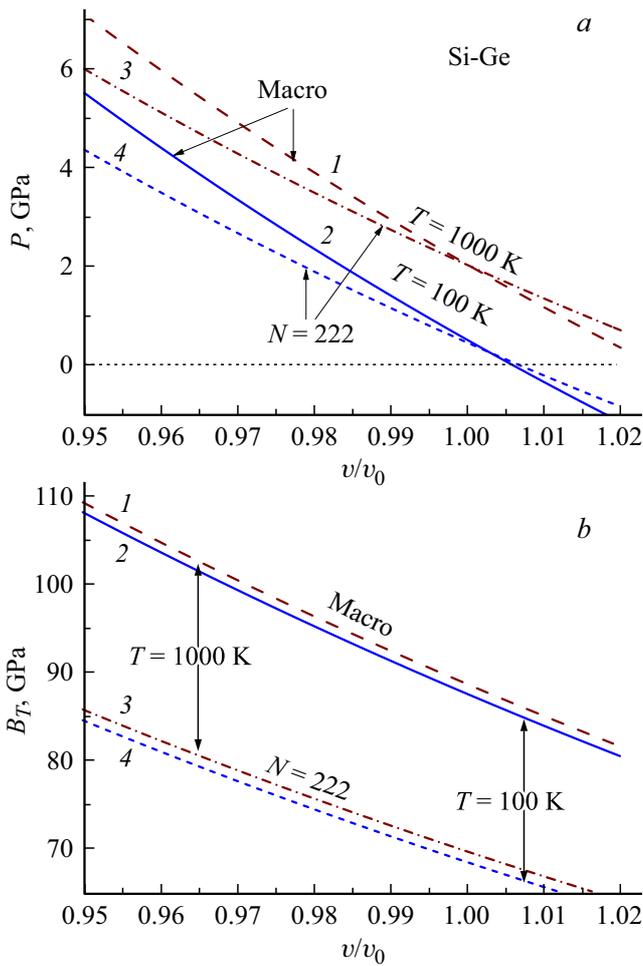


Рис. 1. Зависимость давления (а) и модуля упругости (b) от относительного объема для макро- и нано-кристалла.

### 3. Результаты расчетов

Таким путем, методом из работ [4–6], были рассчитаны следующие свойства кристалла Si<sub>0.5</sub>–Ge<sub>0.5</sub>, как при  $N = \infty$ , так и при  $N = 222$ :

$P(T, v/v_0)$  — уравнение состояния, где  $v = V/N$  — удельный объем,  $v_0 = \pi r_0^3 / (6k_p)$ ,

$\Theta$  — температура Дебая и ее барическая производная  $\Theta'(P) = (\partial\Theta/\partial P)_T$ ,

три параметра Грюнрайzena:  $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(v)]_T$ ,  $q = [\partial \ln(\gamma)/\partial \ln(v)]_T$ ,  $z = -[\partial \ln(q)/\partial \ln(v)]_T$ ,

$B_T = -[v(\partial P/\partial v)]_T$  — модуль упругости и его барическая производная вдоль изотермы:  $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$ ,

$\alpha_p = (1/v)(\partial v/\partial T)_P$  — коэффициент теплового расширения, его барическая производная:  $\alpha_p'(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$  и произведение:  $\alpha_p B_T = (\partial P/\partial T)_v$ ,

$C_v$  и  $C_p$  — изохорная и изобарная теплоемкости, а также их барические производные вдоль изотермы:  $C'_v(P)$  и  $C'_p(P)$ ,

$\sigma(100)$  — удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100), ее изохорная и изобарная производные по температуре:  $\sigma'(T)_v = (\partial\sigma/(\partial T))_v$ ,

$\sigma'(T)_P = (\partial\sigma/\partial T)_P$ , и ее изотермическая производная по давлению:  $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$ ,

соотношение  $X_{sc} = \sigma / (c \cdot B_T)$ , где  $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$  — среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов,

$\mu_p$  — коэффициент Пуассона.

Расчеты были проведены вдоль трех изотерм:  $T = 100$ , 300 и 1000 К, в диапазоне давлений:  $-1 < P < 7$  ГПа, то есть при степенях сжатия:  $0.94 < v/v_0 < 1.04$ .

На рис. 1–4 представлены изотермо-изоморфные зависимости некоторых свойств кристалла Si<sub>0.5</sub>–Ge<sub>0.5</sub> вдоль изотерм  $T = 100$  (линии 2 и 4) и 1000 К (линии 1 и 3). Расчеты проведены как для макрокристалла (при  $N = \infty$ , линии 1 и 2), так и для нанокристалла кубической формы из  $N = 222$  атомов с геометрической поверхностью Гиббса (линии 3 и 4). Данные зависимости были получены на основе потенциала упругого типа (то есть при  $D_b$ ).

Отметим, что все зависимости, приведенные на рис. 1–4, получены нами впервые (даже для макро-

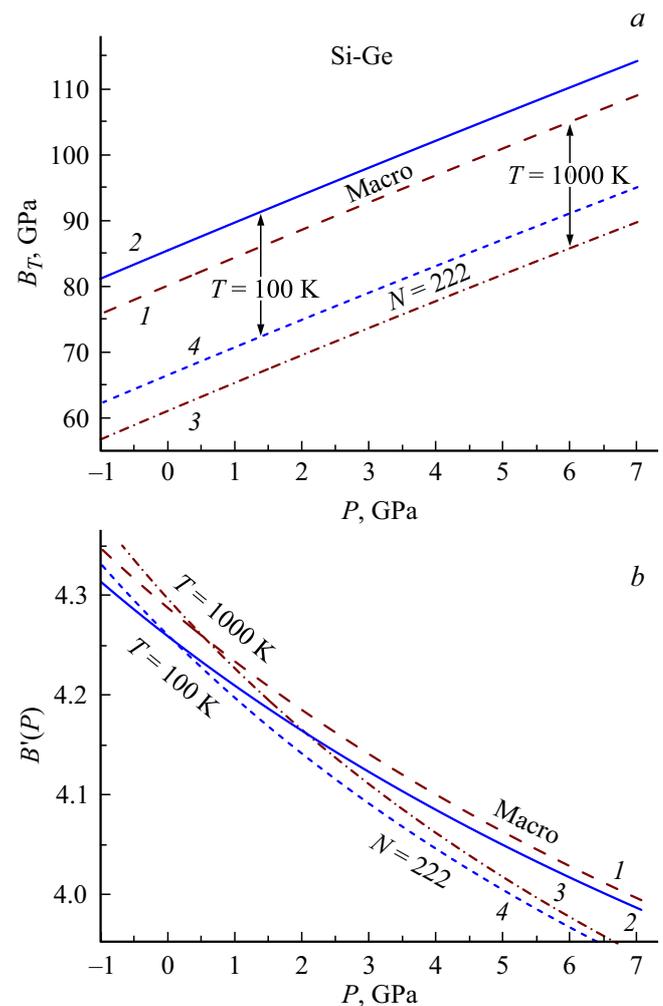
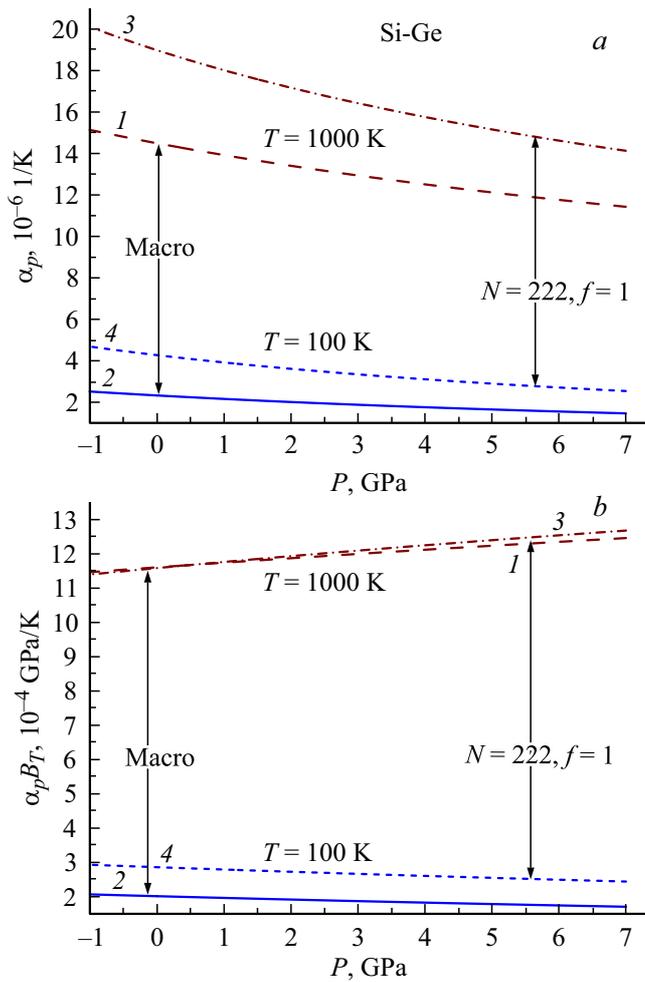


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (а) и его производной по давлению от давления. Линии 1 и 2 — для  $N = \infty$ , 3 и 4 — для  $N = 222$  атомов.



**Рис. 3.** Изменение коэффициента теплового расширения (а) и произведения  $\alpha_p \cdot B_T$  (b) от давления. Линии 1 и 2 — расчеты для макрокристалла. Линии 3 и 4 — расчеты для нанокристалла из  $N = 222$  атомов. Линии 2 и 4 — изотермы  $T = 100$  К и линии 1 и 3 — изотермы  $T = 1000$  К.

кристаллов), поэтому на графиках и нет зависимостей других авторов.

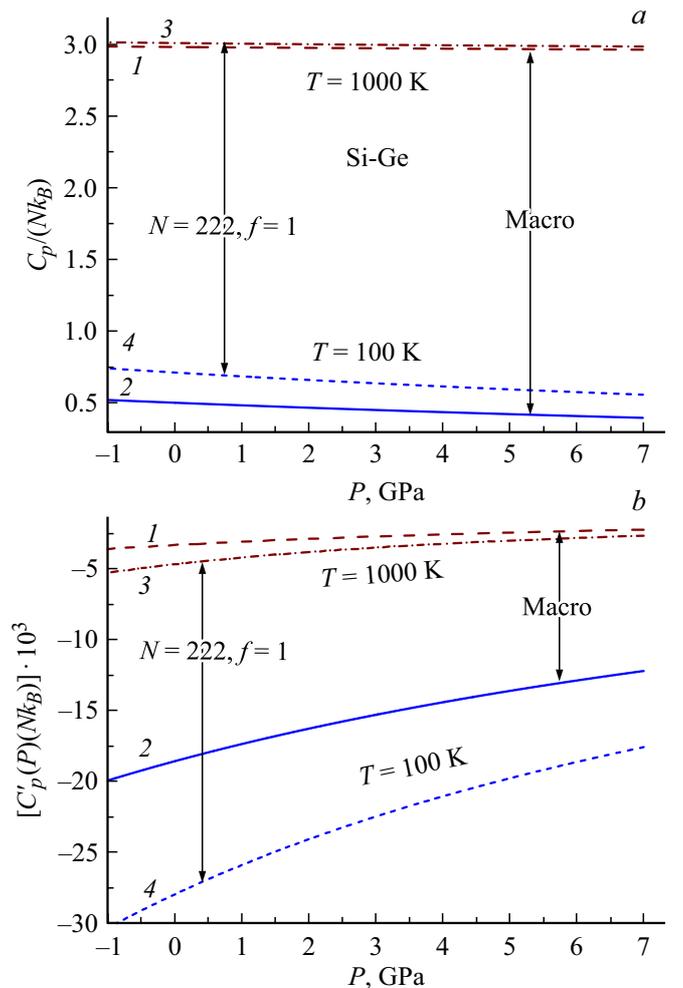
На рис. 1 показаны рассчитанные с помощью потенциала упругого типа (то есть с глубиной  $D_b$ ) две изотермо-изоморфные зависимости давления от нормированного объема ( $v/v_o$ ) для кристалла  $Si_{0.5}-Ge_{0.5}$ . Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нанокристаллу указывает на уменьшение модуля упругости:  $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ , с уменьшением размера. Это показано на рис. 2. На уменьшение величины  $B_T$  при уменьшении размера нанокристалла однокомпонентного вещества было ранее показано и другими методами в работах [5,7–11].

Из верхнего рис. 1 видно, что при определенном значении относительного объема ( $v/v_o$ )<sub>0</sub> изотермические зависимости  $P(v/v_o)$  для нанокристалла и макрокристалла пересекаются, то есть при ( $v/v_o$ )<sub>0</sub> поверхностное давление становится рав-

ным нулю:  $P_{sf}(v/v_o)_0 = P(\text{Macro}) - P(\text{Nano}) = 0$ . При  $v/v_o < (v/v_o)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл ( $P_{sf} > 0$ ), а при  $v/v_o > (v/v_o)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает:  $P_{sf} < 0$ .

В табл. 1 представлены координаты точки „нулевого поверхностного давления“, то есть где  $P_{sf} = P(\text{Macro}) - P(N = 222) = 0$ , полученные с потенциалом упругого типа (то есть с глубиной  $D_b$ ) для кубического нанокристалла  $Si_{0.5}-Ge_{0.5}$  из  $N = 222$  атомов ( $N_{po} = 7, f = 1$ ). Величина  $R = r_o/c$  — линейная относительная плотность. Расчеты показали, что величина ( $v/v_o$ )<sub>0</sub> уменьшается как при изоморфно-изомерном ( $f, N — const$ ) росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом ( $f, T — const$ ) уменьшении  $N$ , или при изомерно-изотермическом ( $N, T — const$ ) отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб).

Из верхнего рис. 1 также следует, что давление в нанокристалле переходит через ноль при значении  $v/v_o$  боль-



**Рис. 4.** Изменение удельной изобарной теплоемкости (а) и ее производной по давлению (b) от давления. Линии 1 и 2 — расчеты для макрокристалла. Линии 3 и 4 — расчеты для нанокристалла из  $N = 222$  атомов. Линии 2 и 4 — изотермы  $T = 100$  К и линии 1 и 3 — изотермы  $T = 1000$  К.

**Таблица 1.** Координаты точки нулевого поверхностного давления ( $P_{sf} = 0$ ) и точки пересечения барических зависимостей  $B'(P)$  для макро- и нанокристалла ( $B'(P_B)_\infty = B'(P_B)_N$ ), полученные для кубического нанокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$  из  $N = 222$  атомов на основе потенциала упругого типа (с глубиной  $D_b$ )

$T$ , К	$R_0 = r_o/c_0$	$(v/v_o)_0$	$v(P_{sf}=0)$ , $\text{cm}^3/\text{mol}$	$P_0$ , GPa	$P_B$ , GPa	$B'(P_B)$
100	0.99903	1.0029	12.810	0.26043	0.0645	4.255
300	0.99950	1.0015	12.792	0.60417	0.1700	4.257
1000	0.99987	1.0004	12.778	2.00289	0.5207	4.258

шем, чем для макрокристалла. То есть при изобарическом (при  $P(\text{Macro}) = P(\text{Nano}) = 0$ ) уменьшении числа атомов нанокристалл становится более растянутым отрицательным поверхностным давлением. Поэтому полагать, что при изобарическом уменьшении числа атомов плотность нанокристалла сохраняется некорректно. При этом, чем дальше от точки нулевого поверхностного давления лежит значение давления изобары, тем больше будет меняться плотность нанокристалла при изотермоизоморфном уменьшении в нем числа атомов  $N$ .

**Таблица 2.** Рассчитанные при  $T = 100$  К значения решеточных свойств  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$ , которые указаны в первом столбце. Расчеты сделаны при глубине потенциала  $D_b$

Свойство [единица измерения]	Macro $N = \infty$		Nano $N = 222$ ( $N_{po} = 7, f = 1$ )	
	$R = r_o/c = 1$ $P = 0.51251$ GPa	$P = 0$ $R = 0.00804$	$X(N, R = 1)/X(\infty)$ $P(N) = 0.45762$ GPa $P_{sf} = 0.05489$ GPa	$X(N, P(N) = 0)/X(\infty)$ $R = 0.997738$ $P_{sf} = -0.07331$ GPa
$v$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	12.7729	12.8484	1.00000	1.00090
$\Theta$ [К]	676.282	672.221	0.88357	0.88276
$\gamma$	1.02194	1.02196	1.00041	1.00041
$q \cdot 10^3$	3.57131	3.54971	0.88286	0.88204
$z$	1.02903	1.02901	0.99960	0.99960
$B_T$ [GPa]	87.4990	85.3368	0.78116	0.77819
$B'(P)^{1)}$	4.23196	4.258	0.99934	1.00027
$\alpha_p$ [ $10^{-6}$ К $^{-1}$ ]	2.26177	2.34926	1.82310	1.82667
$\alpha_p B_T$ [ $10^{-3}$ GPa/К]	0.19790	0.20048	1.42413	1.42149
$C_v/(Nk_B)$	0.48997	0.49927	1.42356	1.42219
$C_p/(Nk_B)$	0.49008	0.49939	1.42383	1.42247
$\Theta'(P)$ [К/GPa] $^{1)}$	7.89913	8.04834	1.13171	1.13437
$C'_v(P)/(Nk_B)$ [ $10^{-3}$ /GPa] $^{1)}$	-17.9456	-18.5729	1.50266	1.50308
$\alpha'_p(P)$ [ $10^{-8}$ /(К · GPa)] $^{1)}$	-16.6415	-17.7117	2.12867	2.14175
$C'_p(P)/(Nk_B)$ [ $10^{-3}$ /GPa] $^{1)}$	-17.9581	-18.5864	1.50365	1.50413
$\sigma(100)$ [ $10^{-3}$ J/m $^2$ ] $^2)$	1470.78	1465.02	0.99905	0.99845
$X_{sc} = \sigma/(c \cdot B_T)^{2)}$	0.15584	0.15885	1.27815	1.28183
$\mu_p^{2)}$	0.37156	0.37399	1.07556	1.07440
$\sigma'(T)_v$ [ $10^{-6}$ J/(m $^2$ К)] $^2)$	-18.6113	-18.7200	1.53682	1.53483
$\sigma'(T)_p$ [ $10^{-6}$ J/(m $^2$ К)] $^2)$	-31.0423	-31.6019	1.53473	1.53554
$\sigma'(P)$ [ $10^{-3}$ J/(m $^2$ GPa)] $^{1)2)}$	24.7389	25.5378	1.27758	1.28377

Примечание.  $^1)$  Рассчитано численным дифференцированием по давлению вдоль изотермы.

$^2)$  Рассчитано при указанном  $R$ , но для потенциала пластичного типа, то есть при  $D_s$ .

Отметим, что увеличение межатомного расстояния при уменьшении размера в нанокристаллах алмаза, кремния и др. было экспериментально обнаружено М.Я. Гамарником (М.Я. Gamarnic) в 1988 г. [12,13]. Из его результатов некоторые авторы сделали ошибочный вывод об отсутствии поверхностного давления в нанокристалле. Но, как было показано нами в [5,6,9,14], и как это видно из рис. 1, поверхностное давление ( $P_{sf}$ ) в нанокристалле не равно нулю. Но  $P_{sf}$  всегда меньше, чем поверхностное давление, рассчитываемое по формуле Лапласа, а при определенных условиях поверхностное давление может менять знак:

при  $v/v_o > (v/v_o)_0$  имеем  $P_{sf} = P(\text{Macro}) - P(\text{Nano}) < 0$ .

Расчет коэффициента теплового расширения был проведен по формуле из [6]:

$$\alpha_p = \left( \frac{\gamma}{k_a} \right) \frac{C_v}{vNB_T} = \frac{\gamma C_v}{k_a NB_T [\pi r_o^3 / (6k_p)]} \left( \frac{v_o}{v} \right). \quad (10)$$

Здесь введен корректирующий множитель:  $k_a = \gamma/\gamma_c$ . Он возникает из-за того, что „частотный“ параметр Грюнайзена (который рассчитывается из температуры Дебая) может отклоняться от термодинамического па-

**Таблица 3.** Рассчитанные при  $T = 300$  К значения решеточных свойств  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$  (указаны в первом столбце). Расчеты сделаны при глубине потенциала  $D_b$

Свойство [единица измерения]	Macro $N = \infty$		Nano $N = 222$ ( $N_{po} = 7, f = 1$ )	
	$R = r_o/c = 1$ $P = 0.73497$ GPa	$P = 0$ $R = 0.997142$	$X(N, R = 1)/X(\infty)$ $P(N) = 0.7064$ GPa $P_{sf} = 0.02856$ GPa	$X(N, P(N) = 0)/X(\infty)$ $R = 0.996512$ $P_{sf} = -0.1673$ GPa
$v$ [cm <sup>3</sup> /mol]	12.7729	12.8830	1.00000	1.00189
$\Theta$ [K]	676.282	670.373	0.88357	0.88186
$\gamma$	1.02194	1.02197	1.00041	1.00041
$q \cdot 10^3$	3.57131	3.53989	0.88286	0.88114
$z$	1.02903	1.02900	0.99960	0.99960
$B_T$ [GPa]	87.4966	84.3627	0.78163	0.77539
$B'(P)$ <sup>1)</sup>	4.22825	4.26615	0.99853	1.00047
$\alpha_p$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	10.9728	11.3282	1.34572	1.35378
$\alpha_p B_T$ [10 <sup>-3</sup> GPa/K]	0.96008	0.95568	1.05186	1.04970
$C_v/(Nk_B)$	2.37699	2.38643	1.05143	1.05127
$C_p/(Nk_B)$	2.38499	2.39471	1.05265	1.05256
$\Theta'(P)$ [K/GPa] <sup>1)</sup>	7.89935	8.11956	1.13102	1.13753
$C'_v(P)/(Nk_B)$ [10 <sup>-3</sup> /GPa] <sup>1)</sup>	-12.6406	-12.9494	1.06154	1.06175
$\alpha'_p(P)$ [10 <sup>-8</sup> /(K · GPa)] <sup>1)</sup>	-46.3470	-50.0336	1.67256	1.69984
$C'_p(P)/(Nk_B)$ [10 <sup>-3</sup> /GPa] <sup>1)</sup>	-13.0212	-13.3608	1.08084	1.08291
$\sigma(100)$ [10 <sup>-3</sup> J/m <sup>2</sup> ] <sup>2)</sup>	1464.06	1455.66	0.99740	0.99612
$X_{sc} = \sigma/(c \cdot B_T)$ <sup>2)</sup>	0.15459	0.15892	1.27312	1.28075
$\mu_p$ <sup>2)</sup>	0.37052	0.37406	1.07530	1.07413
$\sigma'(T)_v$ [10 <sup>-6</sup> J/(m <sup>2</sup> K)] <sup>2)</sup>	-40.3410	-40.1851	1.31237	1.31061
$\sigma'(T)_p$ [10 <sup>-6</sup> J/(m <sup>2</sup> K)] <sup>2)</sup>	-67.1684	-68.0875	1.30874	1.31193
$\sigma'(P)$ [10 <sup>-3</sup> J/(m <sup>2</sup> GPa)] <sup>1)2)</sup>	24.6315	25.7917	1.27304	1.28587

Примечание. <sup>1)</sup> Рассчитано численным дифференцированием по давлению вдоль изотермы.

<sup>2)</sup> Рассчитано при указанном  $R$ , но для потенциала пластичного типа, то есть при  $D_s$ .

параметра Грюнайзена  $\gamma_C$  (который рассчитывается по термодинамическим данным, входящим в (10)). Корректирующий множитель  $k_a$  для чистых кристаллов Si и Ge был определен путем сопоставления расчетного  $\alpha_p(\text{calc})$  и экспериментального  $\alpha_p(\text{exp})$  значений коэффициента теплового расширения макрокристалла при  $T = 300$  К и  $P = 0$ :  $k_a = \alpha_p(\text{calc})/\alpha_p(\text{exp})$ . Используя экспериментальные данные из [15], было получено:

для Si  $\alpha_p(\text{exp}) = 7.72 \cdot 10^{-6}$  1/К,  $k_a = 14.97/7.72 = 1.939$ ,

для Ge  $\alpha_p(\text{exp}) = 17.1 \cdot 10^{-6}$  1/К,  $k_a = 23.1534/17.1 = 1.354$ .

Для кристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$  для простоты берем:  $k_a = 0.5[k_a(\text{Si}) + k_a(\text{Ge})] = 1.647$ .

Из рис. 2 и 3 видно, что функции  $B'(P)$  и  $\alpha_p B_T = (\partial P/\partial T)_v$  в одних  $P$ – $T$ -условиях возрастают, а в других убывают при изотермо-изобарическом уменьшении числа атомов в нанокристалле. Из рис. 2 видно, что при определенном давлении ( $P_B$ ) барические зависимости  $B'(P)$  для макро- и нано-кристалла пересекаются, то есть:  $B'(P_B)_\infty = B'(P_B)_N$ . Параметры этой точки пересечения для нанокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$  из  $N = 222$  атомов приведены в табл. 1. При  $P < P_B$  величина  $B'(P)$  растет при изотермо-изобарическом уменьшении  $N$ , а при  $P > P_B$  величина  $B'(P)$  уменьшается.

Из рис. 3 видно, что барические зависимости функции  $\alpha_p B_T$  для макро- и нано-кристалла вдоль изотермы  $T = 1000$  К пересекаются в точке:  $P_{aB} = 0.487$  GPa,  $\alpha_p B_T = 11.657 \cdot 10^{-4}$  GPa/K. Поэтому при  $P < P_{aB}$  величина  $\alpha_p B_T$  уменьшается при изотермо-изобарном уменьшении  $N$ , а при  $P > P_{aB}$  величина  $\alpha_p B_T$  увеличивается.

В табл. 2–4 представлены рассчитанные по вышеописанной методике значения термодинамических свойств (указаны в первом столбце) для макро- и нанокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$  при  $T = 100, 300$  и  $1000$  К, соответственно. Во втором и третьем столбцах показаны абсолютные значения свойств макрокристалла для изохоры  $v/v_o = 1$  и для изобары  $P = 0$ , соответственно. В четвертом и пятом столбцах показаны относительные (к соответствующим значениям для макрокристалла) значения свойств для нанокристалла кубической формы из  $N = 222$  атомов ( $N_{po} = 7, f = 1$ ), как для изохоры  $v/v_o = 1$ , так и для изобары  $P(N) = 0$ .

Отметим, что для некоторых свойств макрокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{--Ge}_{0.5}$  при  $T = 300$  К и  $P = 0$  из литературы известны следующие экспериментальные и теоретические (в скобках) оценки:

$$\Theta/\text{[K]} = (773) [16], (708) [17], (768) [18], (662) [19];$$

**Таблица 4.** Рассчитанные при  $T = 1000$  К значения решеточных свойств  $\text{Si}_{0.5}\text{—Ge}_{0.5}$  (указаны в первом столбце). Расчеты сделаны при глубине потенциала  $D_b$ 

Свойство [единица измерения]	Macro $N = \infty$		Nano $N = 222$ ( $N_{po} = 7, f = 1$ )	
	$R = r_o/c = 1$ $P = 2.0383$ GPa	$P = 0$ $R = 0.991965$	$X(N, R = 1)/X(\infty)$ $P(N) = 2.0298$ GPa $P_{sf} = 0.0084868$ GPa	$X(N, P(N) = 0)/X(\infty)$ $R = 0.989674$ $P_{sf} = -0.54668$ GPa
$v$ [cm <sup>3</sup> /mol]	12.7729	13.0860	1.00000	1.00695
$\Theta$ [K]	676.282	659.760	0.88357	0.87732
$\gamma$	1.02194	1.02203	1.00041	1.00042
$q \cdot 10^3$	3.57131	3.48347	0.88286	0.87659
$z$	1.02903	1.02895	0.99960	0.99959
$B_T$ [GPa]	88.6157	79.9857	0.78502	0.76245
$B'(P)^{1)}$	4.18174	4.28668	0.99518	1.00207
$\alpha_p$ [ $10^{-6}$ K <sup>-1</sup> ]	13.3845	14.4901	1.28035	1.30916
$\alpha_p B_T$ [ $10^{-3}$ GPa/K]	1.18607	1.15900	1.00511	0.99817
$C_v/(Nk_B)$	2.93650	2.93953	1.00470	1.00469
$C_p/(Nk_B)$	2.97667	2.98306	1.00850	1.00924
$\Theta'(P)$ [K/GPa] <sup>1)</sup>	7.79961	8.43425	1.12612	1.15074
$C'_v(P)/(Nk_B)$ [ $10^{-3}$ /GPa] <sup>1)</sup>	-1.45253	-1.50211	0.99075	1.02536
$\alpha'_p(P)$ [ $10^{-8}$ /(K · GPa)] <sup>1)</sup>	-48.7539	-60.3230	1.61521	1.71633
$C'_p(P)/(Nk_B)$ [ $10^{-3}$ /GPa] <sup>1)</sup>	-2.93705	-3.33854	1.30786	1.40740
$\sigma(100)$ [ $10^{-3}$ J/m <sup>2</sup> ] <sup>2)</sup>	1433.66	1410.22	0.99116	0.98636
$X_{sc} = \sigma/(c \cdot B_T)^{2)}$	0.14671	0.15825	1.25333	1.27941
$\mu_p^{2)}$	0.36356	0.37354	1.07622	1.07427
$\sigma'(T)_v$ [ $10^{-6}$ J/(m <sup>2</sup> K)] <sup>2)</sup>	-44.3886	-43.7039	1.28541	1.27950
$\sigma'(T)_p$ [ $10^{-6}$ J/(m <sup>2</sup> K)] <sup>2)</sup>	-72.4621	-74.8335	1.27431	1.28493
$\sigma'(P)$ [ $10^{-3}$ J/(m <sup>2</sup> GPa)] <sup>1) 2)</sup>	23.4266	26.5950	1.25327	1.29809

Примечание. <sup>1)</sup> Рассчитано численным дифференцированием по давлению вдоль изотермы.

<sup>2)</sup> Рассчитано при указанном  $R$ , но для потенциала пластичного типа, то есть при  $D_s$ .

$\gamma = (1.0207)$  [17],  $1.14\text{--}1.24$  [20];  $\gamma_C = (0.6)$  [21];  
 $B_T$  [GPa] =  $(86.5)$  [16],  $(99.3)$  [17],  $(84.85)$  [18],  
 $(73.82)$  [19],  $80.03 \pm 4 = 76\text{--}84$  [22],  $(87.4)$  [23],  
 $(78.73)$  [24],  $(88.33)$  [25];  
 $B'(P) = (4.235)$  [17],  $(3.88)$  [18],  $(3.84)$  [19],  $(4.48)$  [23];  
 $\alpha_p$  [ $10^{-6}$  1/K] =  $11.9$  [16]– $16.12$  [26];  
 $C_p = (21.05)$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, т.е.  $C_p/(Nk_B) = (2.5317)$  [16];  
 $\sigma(100)$  [ $10^{-3}$  J/m<sup>2</sup>] =  $(1630)$  [17],  $(2220)$  [27];  
 $\mu_p = (0.25)$  [19],  $0.28$  [28],  $0.27$  [29].

Из табл. 3 видно, что наши расчеты для макрокристалла хорошо согласуются с оценками, известными из литературы. Отметим также, что некоторые рассчитанные здесь для макрокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{—Ge}_{0.5}$  характеристики оценены впервые, ибо для них до сих пор никаких оценок в литературе нет даже при  $T = 300$  К и  $P = 0$ . Речь идет об изотермических производных по давлению для функций:  $\Theta$ ,  $\alpha_p$ ,  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $\sigma(100)$ , а также для изохорической и изобарической производных функции  $\sigma(100)$  по температуре. В табл. 2–4 приведены не только их значения при  $R = 1$  (второй столбец) и  $P = 0$  (третий столбец) условиях, но и показаны относительные изменения свойств при переходе к нанокристаллу из 222 атомов с поверхностью Гиббса.

Отметим, что, как было показано нами на основе RP-модели в [5,14], при отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб) размерные зависимости термодинамических свойств усиливаются. Поэтому представленные в табл. 2–4 размерные изменения свойств — это минимально возможные для указанных термодинамических условий, ибо они рассчитаны для кубической формы нанокристалла со свободной поверхностью Гиббса.

#### 4. Выводы

Изучено изменение уравнения состояния при изменении размера нанокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{—Ge}_{0.5}$  при  $T = 100, 300$  и  $1000$  К. Показано, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_o)_0$  изотермические зависимости  $P(v/v_o)$  для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. В точке пересечения (то есть при  $(v/v_o)_0$ ) поверхностное давление становится равным нулю:  $P_{sf}(v/v_o)_0 = P(\text{Macro}) - P(\text{Nano}) = 0$ . Величина  $(v/v_o)_0$  уменьшается как при изоморфно-изомерном росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом уменьшении  $N$ , или при изоморфно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от энергетически опти-

мальной формы (для RP-модели это куб). Показано, что при изобарическом ( $P = 0$ ) уменьшении размера удельный объем нанокристалла увеличивается тем больше, чем больше его температура.

Исходя из полученного уравнения состояния, изучено изменение свойств кристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{-Ge}_{0.5}$  при уменьшении  $N$  в различных  $P$ - $T$ -условиях. Показано, что при изобарическом ( $P = 0$ ) переходе от макро- к нанокристаллу („макро  $\rightarrow$  нано“ переход) уменьшаются значения следующих свойств:

при  $T = 100$  и  $300$  К:  $\Theta$ ,  $q$ ,  $z$ ,  $B_T$ ,  $\sigma(100)$ ;

при  $T = 1000$  К:  $\Theta$ ,  $q$ ,  $z$ ,  $B_T$ ,  $\alpha_p B_T = (\partial P / \partial T)_v$ ,  $\sigma(100)$ .

При этом „макро  $\rightarrow$  нано“ переходе увеличиваются значения других свойств:

при  $T = 100$  и  $300$  К:  $v$ ,  $\gamma$ ,  $B'(P)$ ,  $\alpha_p$ ,  $\alpha_p B_T = (\partial P / \partial T)_v$ ,  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $\Theta'(P)$ ,  $|C'_v(P)|$ ,  $|\alpha'_p(P)|$ ,  $|C'_p(P)|$ ,  $X_{sc} = \sigma / (cB_T)$ ,  $\mu_p$ ,  $|\sigma'(T)_v|$ ,  $|\sigma'(T)_P|$ ,  $\sigma'(P)_T$ ;

при  $T = 1000$  К:  $v$ ,  $\gamma$ ,  $B'(P)$ ,  $\alpha_p$ ,  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $\Theta'(P)$ ,  $|C'_v(P)|$ ,  $|\alpha'_p(P)|$ ,  $|C'_p(P)|$ ,  $X_{sc} = \sigma / (cB_T)$ ,  $\mu_p$ ,  $|\sigma'(T)_v|$ ,  $|\sigma'(T)_P|$ ,  $\sigma'(P)_T$ .

Вместе с тем, при изобарическом (при  $P = 0$ ) уменьшении размера нано-кристалла слабо изменяются следующие параметры:

при  $T = 100$  К:  $v$ ,  $\gamma$ ,  $z$ ,  $B'(P)$ ,  $\sigma(100)$ ,  $\mu_p$ ;

при  $T = 300$  и  $1000$  К:  $v$ ,  $\gamma$ ,  $z$ ,  $B'(P)$ ,  $\alpha_p B_T = (\partial P / \partial T)_v$ ,  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $C'_v(P)$ ,  $\sigma(100)$ ,  $\mu_p$ .

Поэтому при расчетах в рамках данных  $P$ - $T$ - $N$ -условий можно не учитывать размерную зависимость указанных параметров, и использовать их значения, полученные для макрокристалла  $\text{Si}_{0.5}\text{-Ge}_{0.5}$ .

Наиболее заметно, как при изохорическом ( $R = (v_o/v)^{1/3} = 1$ ), так и при изобарическом ( $P = 0$ ) „макро  $\rightarrow$  нано“ переходе меняются функции  $\alpha_p$  и  $\alpha'_p(P)$ .

Поэтому коэффициент теплового расширения для квантовой точки из  $\text{Si}_{0.5}\text{-Ge}_{0.5}$  будет существенно больше, чем для макрокристалла. Это должно приводить к стрессовым напряжениям в зоне квантовой точки при изменении температуры.

В заключение отметим, что удельная поверхностная энергия у германия меньше, чем у кремния. Это может привести к сегрегации, то есть к обогащению поверхности кристалла Si-Ge германием. При „макро  $\rightarrow$  нано“ переходе это также может вызвать расслоение твердого раствора с образованием core-shell конфигурации [30]. Модель „среднего атома“ не учитывает сегрегацию при расчете свойств бинарного сплава и полученные здесь результаты соответствуют случаю равномерного распределения компонент по объему нанокристалла. Поэтому полученные с помощью предложенной методики результаты могут быть также использованы для оценки влияния сегрегации на размерную зависимость того или иного термодинамического свойства бинарного сплава.

Замечено, что для макрокристалла  $\text{Si}_{1-c}\text{-Ge}_c$  даже при  $300$  К экспериментальные данные имеют большой разброс и зависят от многих факторов. Например, исследования последних лет [31,32] показали, что величина такого точно измеримого параметра как коэффициент

теплового расширения  $\alpha_p(\text{Si}_{1-c}\text{-Ge}_c)$  зависит от следующих факторов: от типа проводимости образца ( $n$ - или  $p$ -типа), от того как проводились измерения (при нагреве или при охлаждении образца), от состояния структуры (наноструктурирование образца увеличивает величину  $\alpha_p$ ). Например, при  $300$  К для  $C = 0.2$  имеем:  $\alpha_p(\text{Si}_{0.8}\text{-Ge}_{0.2}) / [10^{-6} \text{K}^{-1}] = 10.5$  [31]– $23.1 \pm 0.45$  [32].

Поэтому полученные здесь данные для  $\alpha_p(\text{Si}_{0.5}\text{-Ge}_{0.5})$  и для других параметров макрокристалла можно использовать для выделения вклада электронной подсистемы или вклада наноструктурирования в величину коэффициента теплового расширения или в другие термодинамические параметры.

## Благодарности

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

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013\_мк и Программы Президиума РАН (программа № 6 грант № 2-13).

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Biskupek, U. Kaiser, K. Gärtner. *J. Electron Microscopy* **54**, 6, 493 (2005). DOI: 10.1093/jmicro/dfi067
- [2] A.A. Shklyayev, V.A. Volodin, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat. *J. Appl. Phys.* **123**, 1, 015304 (2018). DOI: 10.1063/1.5009720
- [3] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **59**, 6, 1065 (2017). DOI: 10.1134/S1063783417060142
- [4] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **60**, 5, 970 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418050190
- [5] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **84**, 11, 80 (2014). DOI: 10.1134/S106378421411019X
- [6] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **61**, 4, 757 (2019). DOI: 10.1134/S106378341904019X
- [7] P. Sharma, S. Ganti. *J. Mater. Res.* **18**, 8, 1823 (2003). DOI: 10.1557/JMR.2003.0253
- [8] V.M. Huxter, A. Lee, S.S. Lo, G.D. Scholes. *Nano Lett.* **9**, 1, 405 (2008). DOI: 10.1021/nl803275a
- [9] М.Н. Магомедов. *ПЖТФ* **39**, 9, 9 (2013). DOI: 10.1134/S1063785013050076
- [10] L. Liang, M. Li, F. Qin, Y. Wei. *Philosoph. Mag.* **93**, 6, 574 (2013). DOI: 10.1080/14786435.2012.725950
- [11] C.J. Bhatt, K. Kholiya. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **52**, 9, 604 (2014). <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/29354>
- [12] М.Я. Гамарник. *ФТТ* **30**, 5, 1399 (1988).
- [13] М.Я. Гамарник. *Phys. Rev. B* **54**, 3, 2150 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.2150

- [14] М.Н. Магомедов. *Рос. нанотехнологии* **9**, 5–6, 63 (2014). DOI: 10.1134/S1995078014030100
- [15] С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.В. Тягельский. *Теплофизика высоких температур* **37**, 4, 559 (1999). <http://mi.mathnet.ru/tvt2324>
- [16] База данных: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/basic.html>
- [17] М.Н. Магомедов. *Неорг. материалы* **46**, 11, 1305 (2010). DOI: 10.1134/S002016851011004X
- [18] S. Goumri-Said, M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, H. Aourag. *Mater. Sci. Eng.: B* **111**, 2–3, 207 (2004). DOI: 10.1016/j.mseb.2004.04.016
- [19] Y. Zhu, X. Zhang, S. Zhang, X. Sun, L. Wang, M. Ma, R. Liu. *Appl. Phys. A* **115**, 2, 667 (2014). DOI: 10.1007/s00339-013-7847-4
- [20] Z. Sui, H.H. Burke, I.P. Herman. *Phys. Rev. B* **48**, 4, 2162 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.48.2162
- [21] H.-M. Kagaya, Y. Kitani, T. Soma. *Solid State Commun.* **58**, 6, 399 (1986). DOI: 10.1016/0038-1098(86)90814-8
- [22] M. Mendik, M. Ospelt, H. von Känel, P. Wachter. *Appl. Surface Sci.* **50**, 1–4, 303 (1991). DOI: 10.1016/0169-4332(91)90187-o
- [23] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, M. Certier. *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 5, 759 (1998). DOI: 10.1016/S0022-3697(97)00152-2
- [24] V.K. Tewary. *Phys. Lett. A* **375**, 43, 3811 (2011). DOI: 10.1016/j.physleta.2011.08.054
- [25] V.K. Tewary, M.D. Vaudin. *CMC: Comput., Mater. Continua* **25**, 3, 265 (2011). DOI: 10.3970/cmc.2011.025.265
- [26] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Paff. *J. Phys. Chem.* **68**, 10, 3021 (1964). DOI: 10.1021/j100792a049
- [27] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М.* (1968). 487 с.
- [28] Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев. *Успехи физ. наук* **171**, 7, 689 (2001). DOI: 10.3367/UFNr.0171.200107a.0689
- [29] В.А. Зиновьев. *Автометрия* **45**, 4, 60 (2007). DOI: 10.3103/S8756699009040086
- [30] В.Б. Федосеев, А.В. Пишулин. *ФТТ* **60**, 7, 1382 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418070120
- [31] V. Ravi, S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. Van Der Walde, L. Maricic, A. Sayir. *J. Electron. Mater.* **38**, 7, 1433 (2009). DOI: 10.1007/s11664-009-0734-2
- [32] L. Pavlova, Y. Shtern, E. Kirilenko. *J. Mater. Sci.* **52**, 2, 921 (2017). DOI: 10.1007/s10853-016-0387-5

Редактор Т.Н. Василевская