

## ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ И БАРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

**М.Н. Магомедов**

*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки  
Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
пр-т Шамиля 39-а, Махачкала, Российская Федерация,  
E-mail: [mahmag4@mail.ru](mailto:mahmag4@mail.ru)*

## CONCERNING THE STATE EQUATION AND BARIC METALLIZATION OF SILICON AND GERMANIUM

**M.N. Magomedov**

*Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of Russian Academy of Sciences,  
39-a Chamilia str., Makhachkala, Russian Federation,  
E-mail: [mahmag4@mail.ru](mailto:mahmag4@mail.ru)*

Исходя из парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса, получены уравнения состояния и барические зависимости теплофизических свойств для различных полиморфных модификаций Si и Ge. Показано, что для полупроводниковой фазы лучшие результаты получаются при использовании межатомного потенциала упругого типа, а для металлизированных фаз лучшие результаты получаются при использовании межатомного потенциала пластичного типа, который имеет глубину потенциальной ямы намного меньше.

On the basis of the pairwise interatomic Mi-Lennard-Jones potential the state equations and the baric dependencies of the thermophysical properties for the various polymorphic modifications of Si and Ge have been obtained. It is shown that the best results for the semiconductor phase have been obtained upon using the interatomic potential of the elastic type, and for metallized phases the best results have been obtained upon using the interatomic potential of the plastic type with much less depth of the potential well.

Известно [1-5], что при сжатии кремния или германия наблюдается фазовый переход (ФП) первого рода, при котором алмазная структура (Si-I или Ge-I) переходит в объемно центрированную тетрагональную структуру  $\beta$ -Sn (Si-II или Ge-II). При этом, межатомные связи в Si и Ge переходят из ковалентного типа в металлический. При дальнейшем сжатии структура  $\beta$ -Sn переходит в другие более плотные кристаллические модификации. И хотя было предложено много теоретических методов расчета уравнения состояния различных фаз Si и Ge, но природа барической металлизации не вполне ясна. В частности не ясна природа необратимости ФП из алмазной структуры (*cd*-фаза) в структуру  $\beta$ -Sn (*tin*-фаза). Также до сих пор не изучены изменения решеточных свойств при ФП  $cd \rightarrow tin$  как для Si, так и для Ge.

В данной работе будет предложен сравнительно простой метод расчета зависимости давления ( $P$ ) от объема ( $V$ ) и температуры ( $T$ ), и на основе этого метода будут изучены барические зависимости решеточных свойств различных полиморфных модификаций Si и Ge.

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырехпараметрического потенциала Ми-Леннард-Джонса, имеющего вид [6; 7, гл. 3]:

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

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

Масса атома для кремния и германия равна:  $m(\text{Si}) = 28.09 \text{ a.m.u.}$ ,  $m(\text{Ge}) = 72.59 \text{ a.m.u.}$  При нормальных условиях ( $T = 300 \text{ K}$  и  $P = 0$ ) Si и Ge имеют структуру алмаза (*cd*-фаза):  $k_n = 4$ ,  $k_p =$

0.3401, где  $k_n$  – первое координационное число,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры. Значения  $r_o$ ,  $b$  и  $a$  для Si и Ge были определены в [6, 7]. Они представлены в таблице. Что касается  $D$ , то, как было показано в [6, 7], для ковалентных кристаллов  $D$  можно определить двумя путями: из модуля упругости ( $B_0$ ) и из энергии атомизации ( $L_0$ ) при  $T = 0$  К и  $P = 0$ :

$$D_b = \frac{18B_0 V_0}{k_n ab N} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_0}{k_n / 2}. \quad (2)$$

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,  $\alpha$ -Sn, Pb) уменьшается с ростом массы атома  $m$ , и для свинца становится равной нулю:  $\Delta D(\text{Pb}) \approx 0$ . Так как выполняется:  $\Delta D \approx D_b/2$ , то был сделан вывод, что внутри ковалентного кристалла связь между парой атомов является двойной. Но две эти связи у атома не равнозначны по величине: одна «слабая», а другая «сильная» [6; 7, гл. 3]. Величина  $D_s/2 = L_0/k_n$  в (2) – это энергия связи электрона с «чужим» ионом, т.е. это одно из двух звеньев «слабой» связи. Величина  $\Delta D/2 = (D_b - D_s)/2 = D_s/2 + d$  – это энергия связи электрона со «своим» ионом или одно из двух звеньев «сильной» связи. Причем разница между энергиями «сильной» и «слабой» связи:  $d = \Delta D - (D_b/2)$ , растет с ростом  $D_b$ , либо при уменьшении массы атома  $m$ . Было показано, что разница между энергиями «сильной» и «слабой» связи ( $d$ ) определяет энергию, благодаря которой обобщенный в ковалентной связи валентный электрон локализуется вблизи «своего» иона.

**Таблица:**

Параметры межатомного потенциала (1) для алмазной структуры Si и Ge.

Элемент	$r_o$ nm	$b$	$a$	$B_0$ GPa	$D_b$ eV/atom	$L_0$ eV/atom	$D_s$ eV/atom	$\Delta D$ eV/atom	$d$ eV/atom
<b>Si</b>	0.2351	4.00	2.48	<b>97.7</b>	5.54	<b>4.64</b>	2.32	3.22	0.450
<b>Ge</b>	0.245	4.30	2.75	<b>74.9</b>	4.03	<b>3.88</b>	1.94	2.09	0.075

Особенностью данной двойной связи между парой атомов является то, что для ее разрушения достаточно оборвать «слабую» из двух связей. Было показано [6, 7, 8], что 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 (1) 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 (1) представлены в таблице:  $D_b$  – для упругой (обратимой) деформации и  $D_s$  – для пластической (необратимой) деформации Si и Ge.

Определив параметры межатомного потенциала (1), мы, используя предложенный в [9] метод, рассчитали уравнения состояния (т.е зависимость давления  $P$  от объема  $V$ ) для Si и Ge с двумя типами потенциалов: с упругим (т.е. с  $D_b$ ) и с пластичным (т.е. с глубиной  $D_s$ ) типами.

На Рис. 1 слева показана зависимость  $P(V/V_0)$  для  $cd$ -фазы кремния, где  $V_0 = N\pi r_o^3/(6 k_p)$ . Символами показаны экспериментальные данные из [5]: точки – данные Бриджмена, звездочки – X-гау данные. Линиями показаны результаты расчетов. Наши расчеты при  $T = 300$  К для потенциалов упругого и пластичного типов показаны линиями 1 и 4. Линией 2 показаны результаты, полученные по трем эмпирическим уравнениям (здесь  $x = (V/V_0)^{1/3} = 1/R$ ):

а) уравнение Мурнагана-Берча (*F.D. Murnaghan – F. Birch*), следующего вида [10, стр. 177]:

$$P = 1.5B_0 \frac{(1-x^2)}{x^7} \left[ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \frac{(1-x^2)}{x^2} \right], \quad (3)$$

б) уравнение Хольцапфеля (*W.B. Holzappel*), которое имеет вид [10, стр. 177]:

$$P = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^5} \exp[1.5(B_0' - 3)(1-x)], \quad (4)$$

с) уравнение Винета (*P. Vinet*), которое определяется выражением [5]:

$$P = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^2} \exp[1.5(B_0'-1)(1-x)], \quad (5)$$

Для *cd*-фазы Si в этих уравнениях брали:  $B_0 = 97.8$  GPa,  $B_0' = 4.1$  [5].

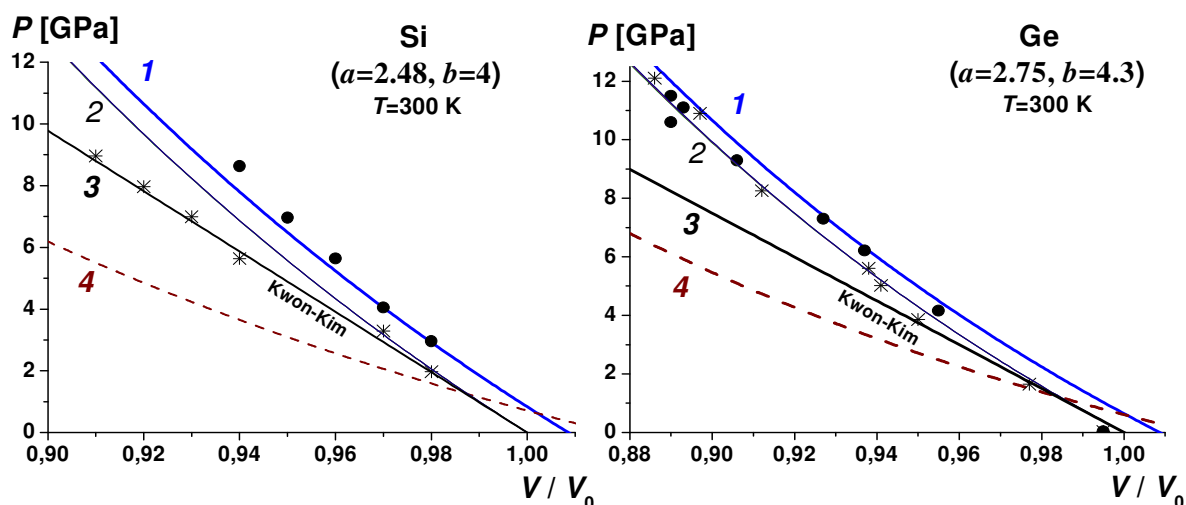


Рис.1

Как видно из Рис. 1 (слева), все эти три уравнения (3)-(5) дают практически сливающиеся в линию 2 результаты. Кроме того, как показано в [5, Fig. 1], уравнение (5) также хорошо совпадает с уравнениями состояния типа: Suzuki, Poirier-Tarantola и Tait.

Линией 3 показаны результаты, полученные по уравнению состояния Квона-Кима (*T.H.Kwon – S.C.Kim*), которое при  $B_0 = 97.8$  GPa хорошо согласуется с X-гау данными для *cd*-фазы кремния (Si-I) [5]:

$$P(V/V_0) = B_0[1 - (V/V_0)]. \quad (6)$$

На Рис. 1 справа показана зависимость  $P(V/V_0)$  для *cd*-фазы германия. Символами показаны экспериментальные данные из [1]: точки и звездочки – результаты измерений методами *ungasketed cell* и *gasketed cell*, соответственно. Наши расчеты при  $T = 300$  K для потенциалов упругого и пластичного типов показаны линиями 1 и 4. Линией 2 показаны результаты, полученные по трем эмпирическим уравнениям состояния (3)-(5), а линией 3 – расчет по уравнению (6). В (3)-(6) для *cd*-фазы Ge брали:  $B_0 = 74.9$  GPa и  $B_0' = 4.35$  [1].

Как видно из Рис. 1, наши расчеты зависимости  $P(V/V_0)$  с параметрами потенциала упругого типа (т.е. с  $D_b$ ) хорошо описывает экспериментальные данные для *cd*-фазы как Si, так и Ge. При этом уравнения состояния с параметрами межатомного потенциала пластичного типа (т.е. с глубиной  $D_s$ ) дают значения давления много меньше экспериментальных данных.

Что касается уравнения состояния для  $\beta$ -Sn структуры (*tin*-фаза) и гексагональной плотно упакованной (ГПУ) структуры кремния и германия, то оказалось, что зависимость  $P(V)$  для этих металлизированных фаз также можно рассчитать по методу из [9], но с параметрами межатомного потенциала пластичного типа (т.е. с  $D_s$ ). При этом значение  $r_0$  – координаты минимума потенциала (1) для  $\beta$ -Sn и ГПУ структур определялось из известной зависимости межатомного расстояния от структуры кристалла [10, стр. 141]: если при полиморфном превращении величина первого координационного числа  $k_n$  возрастает в последовательности:

$$3 \text{ (структура A9)} \rightarrow 4 \text{ (A4)} \rightarrow 6 \text{ (A5)} \rightarrow 8 \text{ (A2)} \rightarrow 12 \text{ (A1)},$$

то длина межатомной связи возрастает в последовательности:

$$1.00 \rightarrow 1.02 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.11 \rightarrow 1.14.$$

Для структур  $\beta$ -Sn и ГПУ первое координационное число и коэффициент упаковки равны [10, стр. 167]:  $k_n = 6$ ,  $k_p = 0.524$  и  $k_n = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ , соответственно. Отсюда для координаты минимума межатомного потенциала получим значения:

$$r_0(k_n=6) = 0.25123 \text{ nm и } r_0(k_n=12) = 0.26276 \text{ nm – для кремния,} \quad (7)$$

$$r_0(k_n=6) = 0.26181 \text{ nm и } r_0(k_n=12) = 0.27382 \text{ nm – для германия.} \quad (8)$$

На Рис. 2 показаны зависимости  $P(V)$  для различных полиморфных модификаций Si и Ge. Горизонтальными точечными линиями показаны барические границы для различных полиморфных фаз из обзора [3, Tabl. 1]:

для кремния получено (давление фазового перехода  $P_f$  дано в [GPa]):

$cd \rightarrow (11.7) \rightarrow \beta\text{-Sn} \rightarrow (13.2) \rightarrow \text{Imma} \rightarrow (15.4) \rightarrow \text{sh} \rightarrow (\sim 38) \rightarrow \text{Cmca} \rightarrow (\sim 42) \rightarrow \text{hcp} \rightarrow (79-80) \rightarrow \text{fcc}$   
 для германия получены оценки  $P_i$ :  
 $cd \rightarrow (10.6) \rightarrow \beta\text{-Sn} \rightarrow (\sim 75) \rightarrow \text{Imma} \rightarrow (\sim 85) \rightarrow \text{sh} \rightarrow (\sim 100) \rightarrow \text{Cmca} \rightarrow (\sim 170) \rightarrow \text{hcp}$

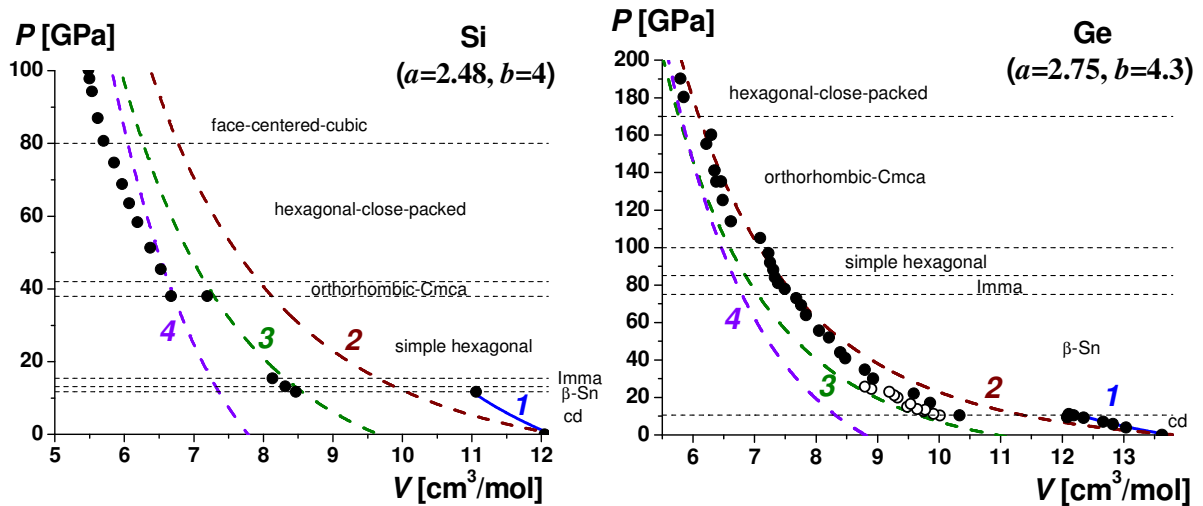


Рис.2

Линиями показаны наши расчеты зависимости  $P(V)$  вдоль изотермы  $T = 300$  К: 1 и 2 – уравнения для  $cd$ -фазы, полученные из потенциала упругого и пластичного типа (см. Рис. 1); 3 и 4 – уравнение для структур  $\beta\text{-Sn}$  и ГПУ, полученные с потенциалом пластичного типа со значениями  $r_0$  из (7) для кремния и из (8) для германия.

Как видно из Рис. 2, полученные нами зависимости достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными из работ: [2, Fig. 8] для Si, и [1, Fig. 1], [4, Fig. 3] для Ge. Расчеты изотермы  $T = 300$  К для структур  $\beta\text{-Sn}$  и ГПУ с потенциалом упругого типа и с соответствующих данным структурам значениями  $r_0$  из (7) и (8) показало, что получаемые значения давления много больше экспериментальных данных.

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод, что при барической металлизации кремния и германия происходит уменьшение глубины парного межатомного потенциала от  $D_b$  до  $D_s$ . Использование указанных в таблице значений глубины потенциала и соответствующих структуре кристалла значений координаты минимума потенциала (1) позволяет получить уравнение состояния различных полиморфных модификаций Si и Ge.

Переход от  $D_b$  до  $D_s$  указывает на то, что барическая металлизация кремния и германия является таким же необратимым процессом, как и пластическая деформация или наноструктурирование кристалла. Поэтому при снятии давления при  $T = 300$  К металлизированное состояние не возвращается в исходную  $cd$ -фазу с ковалентной связью. В связи с этим, для получения ковалентной алмазной структуры из барически металлизированного состояния необходимо его прогреть при высоких (500 – 900 К) температурах [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041\_a и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

#### Список использованных источников:

1. Menoni C.S., Hu J.Z., Spain I.L. // Physical Review B. 1986. V. 34. № 1. P. 362 – 368.
2. Duclos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. // Physical Review B. 1990. V. 41. № 17, P. 12021 – 12028.
3. Mujica A., Rubio A., Muñoz A., Needs R.J. // Review of Modern Physics. 2003. V. 75. № 3. P. 863 – 912.
4. Chen Xiao-Jia, Zhang Chao, Meng Yue, Zhang Rui-Qin, Lin Hai-Qing, Struzhkin V.V., Mao Hongkwang // Physical Review Letters. 2011. V. 106. № 13. P. 135502 (1-4).
5. Pandya T.C., Thakar N.A., Bhatt A.D. // Journal of Physics: Conference Series. 2012. V. 377. P.

012097(1-6).

6. *Магомедов М.Н.* // Журнал Неорганической Химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 2057 – 2067.
7. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
8. *Магомедов М.Н.* // Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 12. С. 87 – 96.
9. *Магомедов М.Н.* // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48 – 54.
10. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.