

ПЛАНАРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРЕМНИИ КАК СПОСОБ ОПИСАНИЯ ЯВНОГО АНГАРМОНИЗМА ЕГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

М. В. Кондрин^{a}, Ю. Б. Лебедь^b, В. В. Бражский^a*

^a *Институт физики высоких давлений Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

^b *Институт ядерных исследований Российской академии наук
117312, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 февраля 2023 г.,
после переработки 11 апреля 2023 г.
Принята к публикации 11 апреля 2023 г.

Кремний незаменим в полупроводниковой промышленности. Понимание его высокотемпературных термодинамических свойств важно как для теории, так и для приложений. Однако первопринципное описание высокотемпературных термодинамических свойств кремния (коэффициента теплового расширения и удельной теплоемкости) все еще является неполным. Сильное отклонение его удельной теплоемкости при высоких температурах от закона Дюлонга–Пти предполагает существенный вклад эффектов ангармонизма. Показано, что ангармонизм в основном обусловлен двумя поперечными фононными модами, распространяющимися в направлениях (111) и (100), и может быть количественно описан в предположении образования определенного типа наноструктурированных плоских дефектов кристаллической структуры. Приведен расчет энергии образования этих дефектов и определен их вклад в удельную теплоемкость и коэффициент теплового расширения. Этот вклад оказывается значительно большим, чем тот, который рассчитан в квазигармоническом приближении.

DOI: 10.31857/S0044451023090080
EDN: KCTUCX

1. ВВЕДЕНИЕ

Кремний — широко используемый полупроводник, играющий огромную роль в промышленности. Понимание его высокотемпературных термодинамических свойств необходимо как для теории, так и для приложений. Кроме того, благодаря своей архетипической алмазной структуре кремний является одним из пробных камней для проверки новых теорий. Тем не менее в его первом принципиальном описании есть белые пятна, в частности, касающиеся описания его высокотемпературных термодинамических свойств. В значительной степени это обусловлено тем, что высокотемпературные свойства связаны с эффектами ангармонизма, которые трудно описать одними только первопринципными методами.

В полностью гармоническом приближении как изохорная удельная теплоемкость c_V , так и изобарный коэффициент теплового расширения α_V в твердых телах в пределе высоких температур должны сходиться к постоянному значению [1]. Для c_V это результат классического закона Дюлонга–Пти. В последнем случае постоянное значение α_V при высокой температуре является результатом квазигармонического приближения, где свободная энергия, взятая как сумма потенциальной энергии атомов, находящихся в поле гармонического потенциала, и фононов минимизируется при определенной температуре по отношению к объему. Это приводит к уравнению [1]

$$\alpha_V = \frac{\gamma c_V}{B_0 V}. \quad (1)$$

Здесь

$$\gamma = -\frac{V}{\Theta} \frac{d\Theta}{dV}$$

— параметр Грюнайзена, который в нулевом при-

* E-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru

ближении является константой, независящей от температуры, V — удельный объем и

$$B_0 = -V \frac{dP}{dV}$$

— модуль сжатия при нулевом давлении. Θ в формуле для параметра Грюнайзена может быть определена как характеристическая температура фононного спектра, например, в качестве таковой может быть взята температура Дебая. Нужно иметь в виду, что это сильное упрощение, потому что γ может различаться для различных фононных мод (даже быть отрицательной для определенных поперечных фононных мод в кремнии и германии, что при достаточно низких температурах приводит к отрицательному термическому расширению [2]), так что параметр γ приобретает температурную зависимость. Тем не менее при температурах выше частоты самой высокоэнергетической фононной моды γ стремится к постоянному значению и, следовательно, с коэффициентом теплового расширения происходит то же самое.

В квазигармоническом приближении c_V при высокой температуре приближается к значению $3R$, а удельная теплоемкость при постоянном давлении c_P (которая в отличие от c_V обычно измеряется в экспериментах) связана с c_V термодинамическим тождеством

$$c_P - c_V = \alpha_V^2 B_0 V T, \quad (2)$$

где T — температура.

В твердых телах из-за сравнительно низкого значения α_V разница между c_P и c_V при температуре плавления обычно не превышает нескольких процентов и поэтому ей можно пренебречь. Однако в реальных твердых материалах как коэффициенты высокотемпературного расширения, так и изохорная теплоемкость отклоняются от констант в результате явных эффектов ангармонизма [3–5]. Точные значения этих отклонений в кремнии, предписанные квазигармоническим приближением, точно неизвестны, поскольку при различных измерениях высокотемпературной удельной теплоемкости [6–8] и коэффициентов расширения [2, 9–13] полученные значения отличаются друг от друга примерно на 10%, но все они определенно не постоянны. Возможную причину этого разброса мы обсудим позже.

Ab initio вычисление ангармонических эффектов при конечных температурах требует либо ресурсоемкого моделирования методами молекулярной динамики (см., например, вычисление термодинами-

ческих параметров алюминия [14]), либо при некоторых упрощающих допущениях, которые позволяют исследовать поверхность потенциальной энергии материала вблизи точки равновесия, применения исключительно первопринципных методов при нулевой температуре (так называемый стохастически инициализированный зависящий от температуры эффективный потенциал/метод s-TDEP [15]). Последний подход был недавно применен для описания коэффициента теплового расширения кремния [15]. Тем не менее в данном случае мы не согласны с замечанием авторов о том, что «простая физическая модель аномального теплового расширения кремния маловероятна, поскольку различные эффекты способствуют тепловому расширению. В частности, ангармонизм и ядерные квантовые эффекты трудно сформулировать в виде простой 3D-модели» [15]. Мы можем продемонстрировать, что большая часть высокотемпературного ангармонизма в кремнии связана с его несколькими (а именно двумя) ангармоническими модами, которые приводят к образованию метастабильного состояния (планарного дефекта) с относительно низкой энергией.

Эта аналогия между дефектом и ангармоническим колебанием фонона была предложена в ряде наших недавних работ [16–18] и успешно применена для устранения расхождений в экспериментальных термодинамических свойствах графита вблизи температуры плавления [17, 19–21]. Вкратце, эта аналогия связывает сильную ангармоничность с конечным смещением атомных слоев, вызванным сдвигами фононными модами, и последующей реконструкцией межатомных связей. Именно эта реконструкция приводит к резкому снижению потенциальной энергии при определенных значениях смещения атомов и может быть эффективно описана как ангармонизм межатомного потенциала. С другой стороны, реконструкцию межатомных связей можно рассматривать как появление протяженного планарного дефекта, и его термодинамические свойства могут быть рассчитаны с использованием значения энергии образования этого дефекта. Этот подход имеет свои сильные стороны, поскольку его можно применить, используя лишь *ab initio* методы при нулевой температуре, и требуется описание лишь нескольких дефектов с наименьшей энергией, которые в основном и влияют на термодинамические свойства материала. Мы покажем, что в кремнии необходимо учитывать только две фононные моды, чтобы успешно описать его высокотемпературные термодинамические свойства (как тепловое расширение, так и удельную теплоемкость).

2. ЯВНЫЙ АНГАРМОНИЗМ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Следует отметить, что в целом коэффициент расширения кремния считается малым при температурах ниже 1000 К, поэтому кремний был предложен в качестве стандарта коэффициента теплового расширения [2, 10]. Тем не менее при высоких температурах он увеличивается из-за явного ангармонизма [3–5]. Рассматривая эффекты ангармонизма, уместно различать два типа ангармонизма — всесторонний (который мы называем объемным ангармонизмом) и поперечный, который обусловлен реконструкцией связей, вызванных упомянутыми выше поперечными фоновыми модами. Объемный ангармонизм обусловлен смягчением упругой постоянной при высоких температурах. Хотя в некоторых работах этот вклад называется квазигармоническим, он сильно зависит от ангармонизма модуля упругости при изменении давления (объема), поэтому включает чисто ангармонический вклад. Этот эффект в кремнии наблюдается в экспериментальных измерениях модулей Юнга [22] и скоростей звука в разных направлениях [23]. Тем не менее в квазигармоническом приближении этот эффект может быть описан заменой члена B_0V в уравнении (1) на его температурно-зависимый аналог. Таким образом, объемный модуль при конечных температурах может быть заменен соотношением

$$B = B_0 + B' \Delta P = B_0 - B' B_0 \Delta V / V = B_0 - B' B_0 \int_0^T \alpha_V dT.$$

Здесь B' — производная объемного модуля от давления, которая также может быть получена путем первопринципных расчетов при нулевой температуре. Очевидно, что в этом приближении V следует заменить на $V + V \int_0^T \alpha_v^0(T) dT$. Таким образом, вклад в коэффициент теплового расширения из-за изотропного размягчения объемного модуля может быть описан итерационной процедурой, т. е. следующая итерация коэффициента расширения приводит к соотношению (α_V^0 — результат квазигармонического приближения, описываемый уравнением (1)):

$$\alpha_V^1 = \alpha_V^0 \left(1 + (B' - 1) \int_0^T \alpha_v^0(T) dT \right). \quad (3)$$

Разница между объемным и поперечным ангармонизмом может быть связана с различием между квазигармонизмом и явным ангармонизмом. Пред-

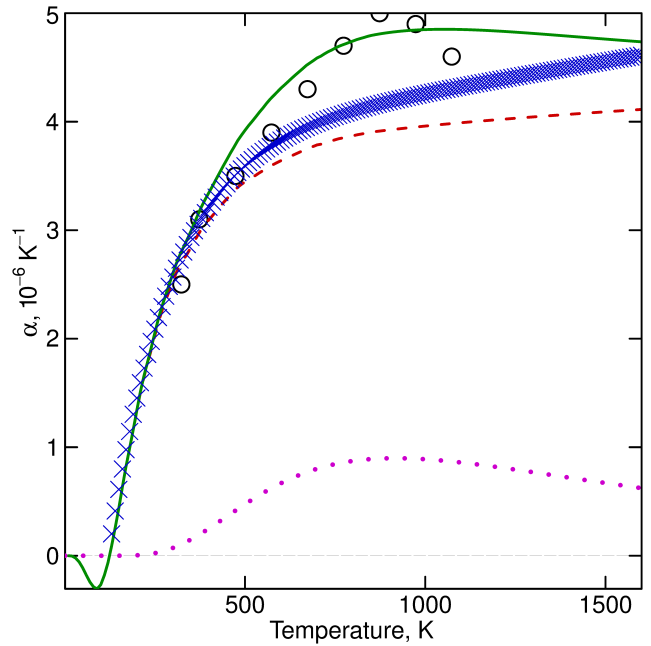


Рис. 1. Различные теоретические и экспериментальные данные коэффициента линейного расширения кремния. Красная штриховая кривая — коэффициент равномерно расширения в квазигармоническом приближении, заданный уравнением (3). Кресты (×) — экспериментальные данные Окады и др. [12], измеренные рентгеновским методом. Кружки — экспериментальные данные Майсселя [9], измеренные оптическим методом. Фиолетовая пунктирная кривая — теоретический вклад от планарных дефектов (111). Зеленая сплошная кривая — сумма двух вкладов для коэффициента линейного расширения: первый от объемного расширения и второй — от расширения, вызванного планарными дефектами (111). Отметим, что сплошная кривая не является подгонкой экспериментальных данных, поскольку она не содержит варьируемых параметров, а скорее представляет собой сравнение теоретических и экспериментальных результатов. Последнее замечание относится и к рис. 2–5

полагается, что последний приводит к температурной зависимости фоновых мод при постоянном объеме. Тем не менее мы должны отметить, что поперечный ангармонизм проявляется также в стохастическом расщеплении фоновых мод и, как следствие, — в уширении кривых дисперсии фононов. Этот эффект наблюдается в эксперименте [24].

Если мы возьмем значение зависящего от температуры параметра Грюнейзена из первопринципного расчета для чистого кремния, выполненного ранее [25], и значения $B' \approx 4$ и $B_0 \approx 90$ [26], то значение $\alpha_V^1(T)$ при высокой температуре будет не слишком отклоняться от константы вплоть до точки плавления (см. рис. 1). Его значение даже ниже, чем

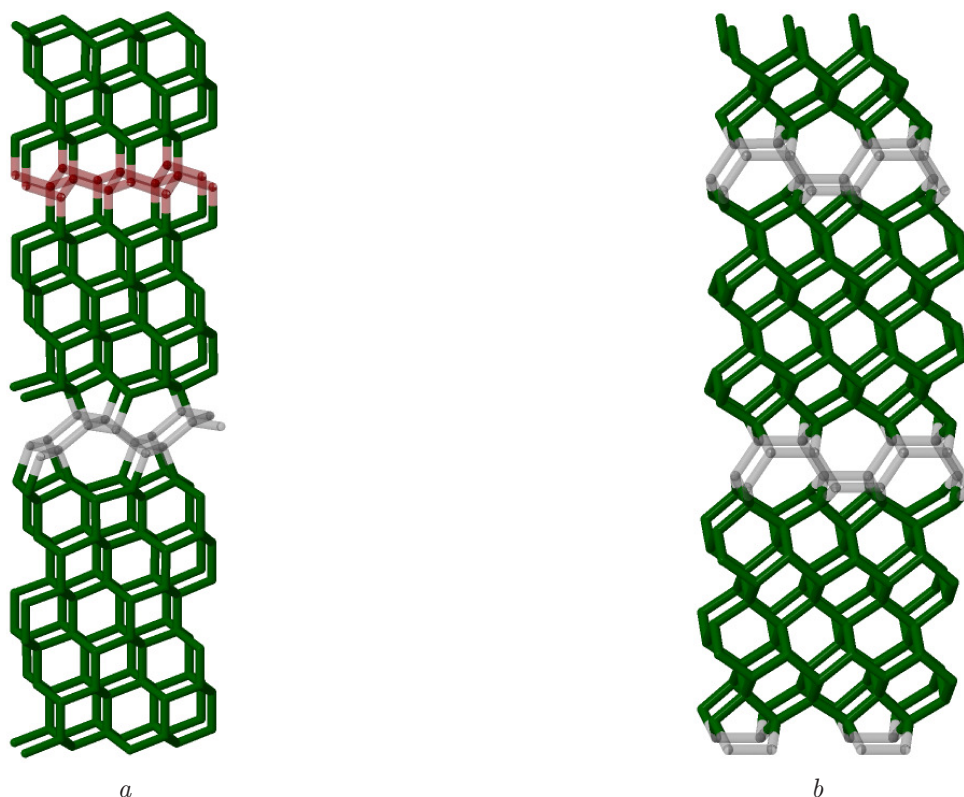


Рис. 2. Кремниевые (111) (a) и (100) (b) планарные дефекты. Атомы исходных кремниевых плоскостей показаны зеленым цветом, а атомы дефектного слоя — полупрозрачным цветом. Для структуры (111) два разных слоя интерфейсных плоскостей показаны разным цветом

коэффициент расширения, полученный с помощью рентгеновских измерений Окадой и др. [12]. Следовательно, нам следует поискать другой вклад в коэффициент расширения кремния. По нашему мнению, этот ранее незамеченный вклад в коэффициент теплового расширения кремния может быть описан с учетом только двух плоских дефектов.

Эти две предложенные ранее дефектные структуры [16] изображены на рис. 2. Их можно рассматривать как два «смятых» моноатомных слоя, ориентированных вдоль направлений (111) и (100) (поэтому они были названы (111) и (100) дефектными структурами соответственно), разделенных слоями исходного кристалла. Эти структуры связаны с M-carbon [27, 28] и S-carbon [29] аллотропными модификациями углерода. Последняя (100) структура планарного дефекта в алмазе рассматривалась ранее [30]. Компьютерное моделирование аморфного углерода и его последующее разложение в «базовые» кристаллические структуры показали, что комбинация смятых слоев с 5-, 7-членными циклами (аналогичных дефектам, рассмотренным в данной статье) и немодифицированных алмазных слоев из алмаза/лонсдейлита имеет наименьшую энер-

гию [31]. В нашем подходе важно иметь в виду, что сам дефект (слои кристалла, расположенные между двумя интерфейсными плоскостями, показанными на рис. 2 полупрозрачным цветом) смещен относительно окружающего кристалла. С другой стороны, немодифицированные кристаллические слои, разделенные дефектом, не должны смещаться относительно друг друга, поэтому их положение остается таким же, как в исходном чистом кристалле. Другими словами, тонкий плоский дефект (состоящий из нескольких атомных слоев) можно создать конечным поперечным сдвигом в объеме бесконечно толстого кристалла, не нарушая относительного положения атомных слоев в исходном кристалле. Это требование позволяет создавать бесконечно малое количество тонких дефектов в пределах низких температур, когда концентрация дефектов невелика. Другим важным замечанием является то, что два интерфейсных листа идентичны в случае дефекта (100) и различаются в случае дефекта (111). Это наблюдение связано с различной кристаллической симметрией соответствующих дефектных структур — она моноклинная в случае дефекта (111) и орторомбическая в случае дефекта (100).

Как было продемонстрировано в работе [18], концентрация интерфейсных плоскостей описывается формулой

$$x = \left(\exp \left(\frac{\Delta E_1 + \Delta E_2}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-1}, \quad (4)$$

где ΔE_i — энергия образования одной из интерфейсных плоскостей, поделенная на количество атомов в плоскости. Обратим внимание, что концентрация интерфейсных слоев в пределе бесконечно высокой температуры сходится к 0.5, т. е. к равномерно перемешанным слоям исходного кристаллического кремния, разделенных интерфейсными атомными слоями.

Исходя из концентрации дефектов, мы можем рассчитать их вклад в различные термодинамические свойства дефектного кристалла:

$$\Delta c_P = (\Delta E_1 + \Delta E_2) \frac{dx}{dT}, \quad (5)$$

$$\Delta \alpha_V = \frac{\Delta V_1 + \Delta V_2}{V} \frac{dx}{dT}. \quad (6)$$

Для этого нам нужно знать только энергию образования дефекта ΔE_i и его влияние на удельный объем кристалла ΔV_i . Мы должны еще раз подчеркнуть, что эти плоские дефекты являются чисто виртуальными и могут рассматриваться как еще один способ учета явного ангармонизма кристалла. Таким образом, ангармонический вклад в термодинамические свойства приобретает наглядное представление как изменение энергии и объема кристалла, вызванное дефектами. Следует отметить, что для расчета этих свойств ничего не требуется, кроме первопринципных расчетов при нулевой температуре.

Интересно отметить, что заранее мы не знаем, какой тип ангармонизма (объемный или поперечный) доминирует в термодинамических свойствах конкретного кристалла. По всей видимости, в металлах преобладает объемный вклад. Например, в работе [14] было продемонстрировано, что высокотемпературная удельная теплоемкость и коэффициент расширения в алюминии в основном описываются объемным ангармонизмом. С другой стороны, в ковалентно связанных материалах ситуация, видимо, противоположная, и большая часть присутствующего в них ангармонизма обусловлена поперечным вкладом (как в германии [18]). Более полувека назад была дискуссия о «микроскопическом и макроскопическом» расширении твердых тел, измеренном различными методами (с помощью макроскопической дилатометрии и микроскопической рентгеновской дифракции, см., например, [11]). Невольно мы

собираемся предоставить еще одно (термодинамическое) «измерение» для этого обсуждения, такое как разница между объемным и поперечным ангармонизмами.

3. МЕТОДИКА

Для расчета энергии образования дефектной структуры кремния мы использовали программный пакет Quantum ESPRESSO [32]. Для подготовки входных файлов мы широко применяли программу cif2cell [33].

Для расчета энергии образования планарного дефекта методом функционала плотности энергии мы использовали обменно-корреляционный функционал Пердью – Берка – Эрнцхофа (Perdew – Burke – Ernzerhof) с сохраняющими норму псевдопотенциалами с энергией обрезания 70 Ry. Плоские дефекты были смоделированы в 48-атомных суперъячейках (показанных на рис. 2). Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась несмещенная $4 \times 8 \times 1$ сетка Монкхорста – Пака (Monkhorst – Pack). При этом количество узлов было примерно обратно пропорционально длине в соответствующем направлении. Кристаллические решетки и положения атомов при фиксированном внешнем давлении были полностью отрелаксированы, пока остаточное усилие на каждый атом не превысило 0.001 Ry/Бор, а дополнительное механическое напряжение 0.5 кбар. Расчетная погрешность сходимости метода не превышает 2 мэВ/атом. Энергия образования дефекта была рассчитана по разности энергий между дефектной структурой (E) и бездефектной решеткой кремния (E_{host}) аналогичных размеров:

$$\Delta E = E - E_{host} n/n_{host}, \quad (7)$$

где n и n_{host} — количество атомов в дефектном и чистом кремнии. Следует отметить, что для плоских дефектов физический смысл имеет не энергия образования, определенная таким образом, а скорее ее нормированное значение (по площади поверхности интерфейсных слоев или количеству атомов, составляющих эти интерфейсные слои). Мы будем называть такую энергию удельной энергией образования.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Удельная энергия образования $\Delta E_1 + \Delta E_2$ равна 190 мэВ/атом ($29 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$) для дефекта (111) и 355 мэВ/атом ($48 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$) для дефекта (100). Интересно отметить, что, несмотря на столь сильное различие между соответствующими энергиями на

атом границы раздела, из-за асимметрии дефекта (111) все равно «верхний предел температуры плавления» (энергетический барьер, который необходимо преодолеть сдвиговым смещением атомных слоев относительно друг друга [16]) для двух типов планарных дефектов примерно одинаков. Один из интерфейсных листов дефекта (111) состоит из межатомных связей чисто лонсдейлитового типа (см. рис. 2), энергия которых близка к энергии кубического кремния, следовательно, почти вся дополнительная энергия в этот дефект вносится ровно половиной атомов границы раздела. Таким образом, этот верхний предел ($190 \text{ мэВ/атом} \approx 2190 \text{ К/атом}$) не слишком сильно превышает экспериментально наблюдаемую температуру плавления (1690 К).

Дополнительный объем, вносимый дефектами, требует несколько более тщательных расчетов. Дефекты с концентрацией граничных слоев, равной $x = 1/6$, изображенные на рис. 2, имеют относительное объемное расширение $\Delta V/xV$ (которое должно быть подставлено в уравнение (6)), равное 0.03642 для дефекта (111) и 0.08439 для дефекта (100). Однако в этом расчете неявно предполагалось, что все дефекты ориентированы вдоль единственного кристаллографического направления и два типа дефектов образуются независимо друг от друга. Следовательно, мы должны разделить относительное объемное расширение на количество эквивалентных кристаллографических направлений для соответствующего типа дефекта (4 для дефекта (111) и 3 для дефекта (100)). Чтобы учесть разницу между дефектами, мы предполагаем, что они независимо занимают объем кристалла, таким образом, объем равномерно распределен по двум типам дефектов (соответствующий «коэффициент заполнения» равен 0.5 для обоих дефектов). Для простоты мы также предполагаем, что изменение объема вызвано изменением длины в направлении, нормальном к интерфейсным слоям. Это можно объяснить тем, что в пределе низких температур (низкие концентрации дефектов) площадь вдоль плоскостей дефектов определяется площадью довольно толстых слоев кубического кремния, который более или менее сохраняет геометрию исходного кристалла, и все изменения объема ограничены направлением, нормальным к плоскости дефектов. Это наблюдение подтверждается проверкой относительного изменения кристаллической решетки в дефекте (111) с концентрацией $1/6$. Принимая во внимание все эти соображения, мы можем записать окончательное уравнение для линейного теплового расширения вдоль единственного (111) направления (значение 1100 в формуле

$\approx 2196/2$):

$$\frac{\Delta l}{l(111)} = 0.5 \frac{0.036 \cdot 1100}{\frac{2}{4} T^2 \operatorname{ch}\left(\frac{1100}{T}\right)^2}. \quad (8)$$

Аналогичное уравнение с очевидными поправками может быть применено к линейному расширению вдоль направления (100).

Зависимость, описываемая уравнением (8), изображена на рис. 1 в виде жирной зеленой сплошной кривой. Для построения этой линии мы также включаем равномерный объемный вклад от размягчения межатомных связей (показано красной штриховой кривой на рис. 1). Мы сравнили эту теоретическую зависимость с экспериментальными данными Майселя [9], где коэффициент линейного расширения монокристалла кремния вдоль направления (111) был измерен оптическими методами. Следует отметить хорошее совпадение амплитуд расчетного и измеренного коэффициентов расширения, и особенно соответствие положения максимума коэффициента расширения (при $\approx 900 \text{ К}$), наблюдаемое для экспериментальных и теоретических кривых. В то же время наблюдается различие между значениями линейного расширения, измеренными оптическим dilatометром и рентгеновским методом. По нашему мнению, рентгеновский метод измеряет только всестороннее расширение, вызванное объемной ангармоничностью, хотя и несколько ее недооценивает. С другой стороны, прямые оптические методы измеряют «истинное» расширение, которое (помимо объемного вклада) также включает вклад поперечных ангармонических мод. Разница между этими двумя методами очевидна, если нарисовать рентгенограммы дифракции чистого кремния и кремния с планарными дефектами (111) с концентрацией $x = 1/6$ (см. рис. 3). На основании этого рисунка можно легко сделать вывод, что накопление плоских дефектов приводит к расщеплению рентгеновских пиков и в конечном итоге к их уширению, а не смещению. Отметим также, что определение точных значений расщепления и относительных амплитуд отдельных пиков является довольно сложной проблемой, поскольку они сильно зависят от точного положения интерфейсных слоев, поэтому в данном случае имеет смысл только относительное уширение рефлексов, которое учитывает близлежащие группы пиков. Из-за некогерентного характера дифракции от плоских дефектов, случайным образом распределенных по объему кристалла, их можно сравнить с дефектами упаковки и двойниками [34], приводящими к расширению не всего брэгговского пика, а только его «пьедестала». На этот «пьедестал» накла-

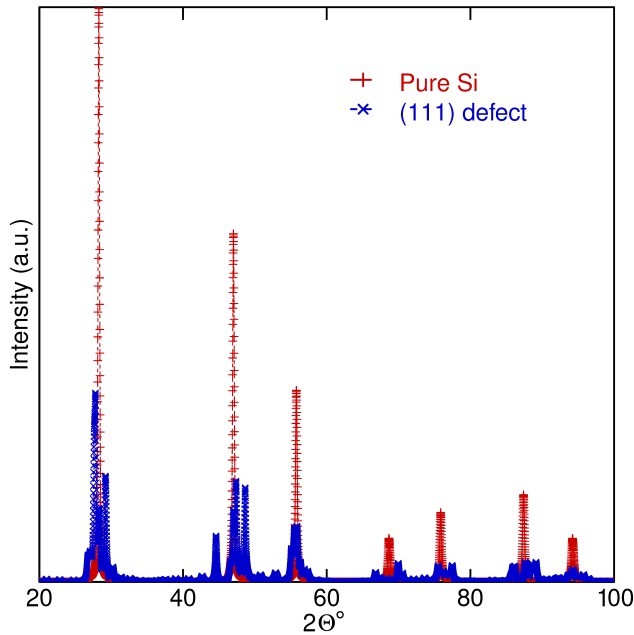


Рис. 3. Профили дифракции рентгеновских лучей для чистого кремния (красные символы +) и кремния с плоскими дефектами (111) с концентрацией $x = 1/6$ (синие символы x). Предполагается, что длина волны рентгеновского излучения соответствует $K\alpha_{Cu}$

дывается сравнительно узкое когерентное отражение. Следует также напомнить, что ранее в экспериментах было зарегистрировано значительное уширение ветвей рассеяния оптических фононов, измеренных методом неупругого рассеяния нейтронов [24], а также оптически активных мод комбинационного рассеяния света [35]. Следовательно, мы полагаем, что именно относительное уширение рентгеновских пиков, а не изменение их положения, позволяет определить термическое расширение, обусловленное ангармонизмом поперечных фононных мод. Следует учитывать, что концентрация граничных слоев вдоль одного направления, используемого для моделирования рентгеновской дифракции (рис. 3), соответствует очень высокой температуре, превышающей экспериментальную температуру плавления кремния.

Аналогичным образом можно рассматривать тепловое расширение вдоль направления (100) (см. рис. 4). В данном случае для сравнения мы выбрали наиболее свежие оптические данные Ватанабе с соавторами [10]. Из рис. 4 видно, что наша теоретическая кривая значительно превышает экспериментальный коэффициент расширения, особенно в области высоких температур. Тем не менее для принятия окончательного решения о достоверности нашей теории и ее соответствии

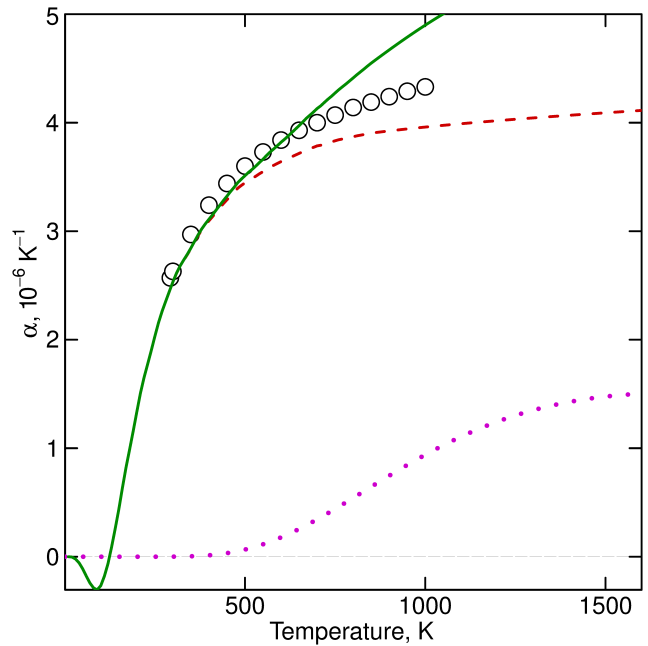


Рис. 4. Различные теоретические и экспериментальные данные коэффициента линейного расширения кремния вдоль направления (100). Красная штриховая кривая — коэффициент всестороннего расширения в квазигармоническом приближении, заданный уравнением (3). Кружки — экспериментальные данные Ватанабэ и др. [10], измеренные оптическим методом. Фиолетовая пунктирная кривая — теоретический вклад (100), вызванный планарными дефектами. Зеленая сплошная кривая — сумма двух вкладов для коэффициента линейного расширения от всестороннего расширения и расширения, вызванного планарными дефектами (100)

эксперименту необходимы еще более высокотемпературные экспериментальные данные, выше 1000 К. До настоящего времени, насколько нам известно, не существует оптических измерений коэффициента расширения кремния до температур, достигающих до точки плавления.

Используя относительную концентрацию дефектов (111) и (100) и их соответствующую удельную энергию образования, мы также можем оценить изобарную удельную теплоемкость (см. рис. 5). Помимо ангармонического вклада, мы добавили гармонический вклад, описываемый уравнением Дебая с $T_D = 640$ К. Для сравнения мы использовали рекомендуемые экспериментальные данные Desai [7]. Экспериментальная зависимость более или менее воспроизводится теоретической зависимостью, за исключением высокотемпературного диапазона, где расчетные данные ниже экспериментальных. Разница между данными при высокой температуре может быть качественно объяснена наличием небольшой концентрации еще более высокоэнергетических

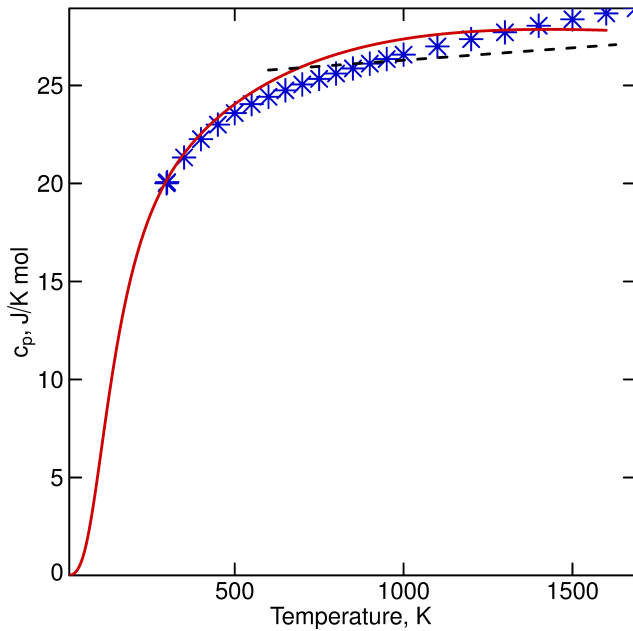


Рис. 5. Изобарная теплоемкость кремния. Звездочки (*) — рекомендуемые экспериментальные данные Desai [7]. Красная сплошная кривая — теоретический результат, включающий вклад Дебая (при $T_D = 640$ К) и ангармонический вклад от двух типов плоских дефектов (111) и (100). Штриховая черная линия — расчет с использованием потенциала Морзе по Триведи и др. [36]

планарных дефектов, а именно (110) [16] с удельной энергией образования в полтора раза выше, чем у дефекта (100). Также следует упомянуть, что новые данные об удельной теплоемкости, полученные методом «падающего» калориметра [8], дают существенно более низкие значения удельной теплоемкости. Ранее мы объясняли эту недооценку высокотемпературной теплоемкости, измеряемой «падающими» калориметрами, эффектом закалки планарных дефектов при охлаждении [18]. Наиболее надежным методом определения удельной теплоемкости было бы «однократное измерение», типа импульсного нагрева [19–21].

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Мы хотели бы кратко обсудить сходства и различия нашего подхода и метода s-TDEP, использованного ранее для определения теплового расширения кремния [15]. Оба метода реализуемы при нулевой температуре первопринципными методами. Разница между ними заключается в том, что в методе s-TDEP использовались стохастическая выборка $3N$ скоординированной (где N — количество атомов в расчетной суперячейке) потенциальной поверхно-

сти и последующая подгонка полученной потенциальной энергетической поверхности полиномом третьего порядка. Мы считаем, что, хотя этот метод сам по себе надежен, в процедуре его подбора есть некоторые неявные допущения. Эта процедура учитывает только двухфононные взаимодействия и пренебрегает взаимодействиями более высокого порядка. Тем не менее с помощью этой подгонки и последующих вычислений методом теории возмущений очень трудно получить ангармонический вклад в удельную теплоемкость. Более того, как указано в работе [5], вклады разного порядка в удельную теплоемкость имеют большую амплитуду, но разные знаки, что требует учета многих членов разложения. Таким образом, ряд сходится медленно.

В качестве дополнительного замечания интересно вспомнить довольно старое исследование Триведи и др. [36]. Они рассчитывают высокотемпературный ангармонический вклад в удельную теплоемкость элементов со структурой алмаза, принимая во внимание только члены до четвертого порядка, но с искусственно выбранным межатомным потенциалом (а именно потенциалом Морзе). Результат их расчета показан на рис. 5. Очевидно, что их расчеты сильно недооценивают рост высокотемпературной теплоемкости, наблюдаемый в экспериментах. Мы полагаем, что это несоответствие связано с тем, что потенциал Морзе значительно недооценивает ангармонизм, присутствующий в реальном кремнии.

С другой стороны, наш подход не является пертурбативным и учитывает только моды, создающие метастабильные локальные минимумы при конечном смещении атомных плоскостей и приводящие к сравнительно низким энергиям локальных минимумов. Другими словами, мы предполагаем, что самый сильный вклад в ангармонические термодинамические свойства обусловлен «топологически» различными модами (имеющими разное количество максимумов/минимумов по сравнению с гармоническим потенциалом). Более подробно это обсуждалось в работе [18]. Несмотря на не очень строгую формулировку метода, эти локальные минимумы могут быть найдены как понижение энергии, вызванное реконструированием связей, при сдвигах атомных слоев. Принимая во внимание большой успех, достигнутый в последнее время различными методами поиска новых кристаллических структур первопринципными расчетами, этот подход (как мы полагаем) можно легко компьютеризировать. Можно привести в пример уже цитированную работу [31], где два плоских дефекта в алмазах, подобных рассматриваемым в данной статье, были обнаружены исключительно

компьютерной процедурой. Это убеждает нас в приемлемости и реализуемости такого подхода.

Любопытно отметить в этой связи, что подобная реконструкция связей в кубическом алмазе при непрерывном сдвиге алмазных (111) плоскостей приводит к появлению локального минимума энергии. Это наблюдалось *in silico* в недавней работе Грешнякова [37]. Реконструированная структура представляла из себя М-углерод, который можно рассматривать как предельный случай накопления дефектов (111) в алмазе (с 50-процентной концентрацией). Таким образом, прямым моделированием было показано, что сдвиговые напряжения в алмазной структуре могут обладать сильным ангармонизмом. То, что энергия образования соответствующих дефектов оказывается сравнительно низкой, является фактором, приводящим к их образованию в количестве, достаточно большом, чтобы повлиять на термодинамические свойства материала (удельную теплоемкость, коэффициент теплового расширения) при температурах ниже температуры плавления.

В некоторой степени этот подход можно сравнить с тем, который был предпринят ранее [35, 38, 39], где температурная зависимость ширины линии рамановской моды в кремнии интерпретировалась в терминах ангармонического распада оптического фонона Γ на два акустических фонона с противоположными волновыми векторами. Ранее было показано путем измерения комбинационного рассеяния второго порядка при высоких температурах [40, 41] и ультразвуковых измерений размягчения фононных мод при высоком давлении [23], что именно на поперечную акустическую фононную моду на краю зоны Бриллюэна в точке X больше всего влияют ангармонические эффекты. Этот ангармонизм каким-то образом передается оптическим фононам, которые распадаются в этом (поперечном акустическом) канале.

С более философской точки зрения двойственность ангармонизм/планарный дефект можно рассматривать как расширение двойственности волна/частица де Бройля на фононы. Как и в случае с элементарными частицами, у фононов реализуются свойства частиц, когда возникает межфононное взаимодействие (т. е. ангармонизм), который, в свою очередь, приводит к образованию дефектов кристалла. Это подобно электрону, который приобретает определенную координату только при взаимодействии с материалом детектора. Хотя мы не можем сделать прямых выводов из такой двойственности, но, возможно, будет интересно углубиться в эту аналогию.

6. ВЫВОДЫ

Используя аналогию между фононной ангармоничностью и дефектами кристалла и результат довольно нетребовательных к ресурсам первопринципных расчетов при нулевой температуре, мы можем описать высокотемпературный коэффициент теплового расширения и изобарическую теплоемкость кремния. Мы показали, что ангармонизм только двух поперечных фононных мод (распространяющихся вдоль направлений (111) и (100)) дает основной вклад в термодинамические свойства при высоких температурах. Эти расчеты удовлетворительно описывают отклонение экспериментально измеренных термодинамических свойств вблизи точки плавления кремния более чем на 10% от значений, полученных методом квазиангармонической аппроксимации.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-12-00111).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Landau, L. Pitaevskii, and E. Lifshitz, *Statistical Physics, Course of Theoretical Physics*, Pergamon Press, Oxford (1980).
2. C. A. Swenson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12**, 179 (1983).
3. M. Born and E. Brody, *Z. Physik* **6**, 132 (1921).
4. D. C. Wallace, *Phys. Rev.* **139**, A877 (1965).
5. R. A. Cowley, *Rep. Progr. Phys.* **31**, 123 (1968).
6. D. Gerlich, B. Abeles, and R. E. Miller, *J. Appl. Phys.* **36**, 76 (1965).
7. P. D. Desai, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 967 (1986).
8. K. Yamaguchi and K. Itagaki, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **69**, 1059 (2002).
9. L. Maissel, *J. Appl. Phys.* **31**, 211 (1960).
10. H. Watanabe, N. Yamada, and M. Okaji, *Int. J. Thermophys.* **25**, 221 (2004).
11. B. N. Dutta, *Phys. Stat. Sol. (b)* **2**, 984 (1962).
12. Y. Okada and Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1984).
13. R. B. Roberts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, L163 (1981).

14. B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel et al., *Phys. Rev. B* **79**, 134106 (2009).
15. D. S. Kim, O. Hellman, J. Herriman et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **115**, 1992 (2018).
16. M. Kondrin, Y. Lebed, and V. Brazhkin, *Diamond Relat. Mater.* **110**, 108114 (2020).
17. M. V. Kondrin, Y. B. Lebed, and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 165501 (2021).
18. M. Kondrin, Y. Lebed, and V. Brazhkin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **259**, 2100463 (2022).
19. А. И. Савватимский, С. В. Онуфриев, *УФН* **190**, 1085 (2020) [A. I. Savvatimskii and S. V. Onufriev, *Phys. Usp.* **63**, 1015 (2020)].
20. A. Savvatimskiy, S. Onufriev, and A. Kondratyev, *Carbon* **98**, 534 (2016).
21. A. M. Kondratyev and A. D. Rakhel, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 175702 (2019).
22. J. Vanhellefont, A. K. Swarnakar, and O. V. der Biest, *ECS Transactions* **64**, 283 (2014).
23. В. А. Гончарова, Е. В. Чернышева, Ф. Ф. Воронов, *ФТТ* **25**, 3680 (1983).
24. D. S. Kim, H. L. Smith, J. L. Niedziela et al., *Phys. Rev. B* **91**, 014307 (2015).
25. S. Wei, C. Li, and M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **50**, 14587 (1994).
26. C. Wang, J. Gu, X. Kuang et al., *Z. Naturforschung A* **70** (2015); <https://dx.doi.org/10.1515/zna-2015-0027>.
27. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
28. Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 175506 (2009).
29. C. He, L. Sun, C. Zhang et al., *Sol. St. Commun.* **152**, 1560 (2012).
30. J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones et al., *Phys. Rev. B* **73**, 115204 (2006).
31. V. L. Deringer, G. Csányi, and D. M. Proserpio, *Chem. Phys. Chem.* **18**, 873 (2017).
32. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
33. T. Björkman, *Comp. Phys. Commun.* **182**, 1183 (2011).
34. L. Balogh, G. Ribárik, and T. Ungár, *J. Appl. Phys.* **100**, 023512 (2006).
35. T. R. Hart, R. L. Aggarwal, and B. Lax, *Phys. Rev. B* **1**, 638 (1970).
36. P. C. Trivedi, H. O. Sharma, and L. S. Kothari, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **10**, 3487 (1977).
37. В. А. Грешняков, *Письма в ЖЭТФ* **117**, 306 (2023) [V. A. Greshnyakov, *JETP Lett.* **117**, 306 (2023)].
38. J. Menéndez and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **29**, 2051 (1984).
39. A. Debernardi, S. Baroni, and E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1819 (1995).
40. S. Klotz, J. M. Besson, M. Braden et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1313 (1997).
41. В. В. Бражкин, С. Г. Ляпин, И. А. Троян и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 279 (2000) [V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin, I. A. Trojan et al., *JETP Lett.* **72**, 195 (2000)].