

ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ РАН

*На правах рукописи*

Иванова Татьяна Алексеевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И  
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАЦИЙ  
АЛМАЗА И АЛМАЗА С ПРИМЕСЯМИ  
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

Специальность 01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. Б.Н. Маврин

Научный консультант:

д.ф.-м.н., проф. В.Д. Бланк

Москва – 2014

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1. Метод функционала плотности (DFT) .....	14
1.1.1. Общий квантово-механический подход для вычисления электронной структуры .....	14
1.1.2. Принцип метода DFT.....	15
1.1.3. Приближение Кон-Шема для DFT .....	17
1.1.4. Псевдопотенциальное приближение.....	19
1.2. Динамика решетки из первых принципов. Динамическая матрица и частоты фононов .....	25
1.3. Применение DFT для вычисления структурных, упругих и колебательных свойств алмаза, гексагональных политипов алмаза, а также алмаза с примесями азота и димеров бора. ....	27
ГЛАВА 2. СТРУКТУРНЫЕ, УПРУГИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ПОЛИТИПОВ АЛМАЗА .....	29
2.1. Введение.....	29
2.2. Методика вычислений .....	32
2.2.1. Параметры вычислений.....	32
2.2.2. Упругие константы .....	33
2.2.3. Модули и константы сжимаемости, твердость и температура Дебая.....	35
2.3. Результаты и обсуждение структурных и упругих свойств гексагональных политипов алмаза.....	36
2.4. Динамика решетки и несоизмерность структур гексагональных фаз алмаза .....	45
2.4.1. Классификация колебаний в центре зоны Бриллюэна.....	45
2.4.2. Дисперсия фононов.....	46
2.4.3. Одномерная несоизмерная модуляция в политипах.....	48

2.4.4. Взаимодействие между бислоями в политипах .....	51
2.4.5. Схема расширенных зон дисперсии в политипах.....	52
2.4.6. Плотность колебательных состояний в политипах .....	56
2.5. Выводы .....	58
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА И ДИМЕРОВ БОРА НА	
СТРУКТУРНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА	
АЛМАЗА .....	60
3.1. Введение.....	60
3.2. Методика вычислений .....	62
3.2.1. Упругие свойства .....	62
3.2.2. Интенсивности КРС и ИК поглощения .....	65
3.2.3. Методика компьютерных расчетов.....	68
3.3. Результаты и их обсуждение.....	68
3.3.1. Азот в позиции замещения в алмазе .....	68
3.3.2. Структура и плотность фононных состояний алмаза с димерами бора .....	81
3.4. Выводы .....	85
ГЛАВА 4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООВОГО	
РАСШИРЕНИЯ И ЧАСТОТЫ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В АЛМАЗЕ.....	
4.1. Введение.....	87
4.2. Методика вычислений .....	87
4.3. Статическое квазигармоническое приближение .....	88
4.4. Зависимость объема ячейки и теплового кристалла от температуры ....	92
4.5. Вычисление сдвига частоты трижды вырожденной оптической моды алмаза в центре зоны Бриллюэна в зависимости от температуры.....	99
4.6. Выводы.....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы алмаза получили широкое применение в промышленности и микроэлектронике благодаря своим уникальным свойствам: высочайшая твердость, наиболее высокая теплопроводность, высокая температура плавления и т.д. Природные и искусственные алмазы всегда имеют в некоторой концентрации примеси в виде, как правило, атомов бора, азота, а в решетке алмаза в виде дефектов структуры присутствуют гексагональные модификации. Примеси и гексагональные модификации влияют практически на все физические и электронные свойства алмаза, поэтому необходимо изучить это влияние, что будет способствовать созданию алмаза с заданными свойствами, а также позволит идентифицировать примеси и дефекты решетки по экспериментальным данным.

Многие физические свойства кристаллов, такие как спектры инфракрасного (ИК) поглощения, комбинационного рассеяния света (КРС) и неупругого рассеяния нейтронов, удельная теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность, сопротивление в металлах, сверхпроводимость и др., зависят от особенностей динамики решетки, т.е. спектра колебательных возбуждений, плотности колебательных состояний. Простейший способ теоретического исследования динамики решетки – применение эмпирических потенциалов межатомных взаимодействий. Эмпирические методы обладают существенным недостатком: отсутствием переносимости параметров потенциала при описании различных физических свойств. Развиваемые в последнее время расчеты из первых принципов, хотя и требуют значительных компьютерных вычислений, позволяют в рамках одного метода исследовать различные физические свойства, требуя при этом в качестве вводных данных лишь сведения об атомах из Периодической системы Менделеева. Одним из методов первопринципных вычислений является метод функционала плотности (DFT) в формулировке Хohenберга-Кон-Шема [1–4]. Уравнения Кон-Шема сводят многочастичную проблему взаимодействующих электронов к одночастичной задаче с эффективным

потенциалом, включающим кинетические энергии невзаимодействующих электронов, электрон-электронные, электрон-ионные, ион-ионные и электронные обменно-корреляционные взаимодействия, зависящие от электронной плотности.

В диссертационной работе проводится исследование структурных, механических, колебательных и электронных свойств гексагональных модификаций алмаза и алмаза с примесями из первых принципов, используя метод функционала плотности в базисе плоских волн, градиентное приближение электронной плотности и ультрамягкие псевдопотенциалы, позволяющие определить самосогласованный потенциал, полную энергию, оптимизировать геометрическую конфигурацию системы и анализировать динамику решетки кристаллов.

Первопринципные вычисления проводятся в базисе плоских волн с использованием пакетов ABINIT и Quantum-Espresso в приближении DFT, псевдопотенциалов, локальных (LDA) и полулокальных (GGA) функционалов для обменно-корреляционных энергий электронов.

В процессе синтеза искусственных алмазов и в природных алмазах наблюдаются гексагональные модификации алмаза в виде дефектов упаковки, которые необходимо идентифицировать, так как они влияют на электронные, механические и колебательные свойства алмаза. Гексагональные типы алмаза были обнаружены также в виде микровключений в метеоритах, в углеродных пленках, полученных путем химического процесса осаждения, в графите после синхротронного облучения, в продуктах детонационного алмаза и при обработке графита и фуллерита при высоком давлении и высокой температуре. Ранее гексагональные модификации исследовались как экспериментально, так и теоретически. Рентгеновские исследования позволили определить параметры ячейки в политипах 2H, 4H и 8H [5]. Структурные параметры  $a$  и  $c$  гексагональных политипов также были найдены из первопринципных расчетов в различных приближениях, например в [6]. В некоторых первопринципных расчетах оценивались упругие константы в политипе 2H [7], объемный модуль,

энергия когезии [8] и твердость [9]. К сожалению, данные этих расчетов часто противоречивы, что объясняется точностью расчетов различных приближений. Например, согласно [9] твердость политипа 2Н равна 55 ГПа, что составляет менее 60 % твердости алмаза, в то время как в другом приближении [10] твердость лонсдейлита 2Н может превышать на 50 % твердость алмаза. Степень упругой анизотропии, которая тесно связана с механическими свойствами особенно в инженерных приложениях, была исследована только качественно в [9].

Примеси, даже при малых концентрациях, играют важную роль в физических свойствах алмаза. Атом азота является простейшей и доминирующей примесью в большинстве природных алмазах, причем в основном в позиции замещения атома углерода при концентрациях  $< 10^{21}$  атомов/см<sup>3</sup>. Азот в позиции замещения является донорной примесью в алмазе с энергией ионизации  $\sim 1.7$  эВ. Упругие свойства алмаза без примеси исследовались неоднократно экспериментально и первопринципными расчетами [11–13]. В этих исследованиях модули упругости алмаза анализировались в приближении изотропной модели, которая не способна, в частности, объяснить анизотропию твердости алмаза [14], а также анизотропию модулей упругости. Влияние примесей в алмазе, в том числе и азота, на упругие свойства практически не исследовалось.

#### **Цели диссертационной работы:**

1. систематическое исследование структурных, механических и колебательных свойств гексагональных модификаций алмаза 2Н, 4Н, 6Н, 8Н;
2. разработка первопринципного метода исследования структурных, упругих и колебательных свойств алмаза с примесями в приближении суперячейки;
3. разработка метода квазигармонического приближения для исследования вклада теплового расширения в температурную зависимость колебательных частот в алмазе.

Для решения поставленных целей были сформулированы следующие задачи диссертационной работы:

1. вычисление структурных параметров, длин связей, упругих констант, модулей упругости, анизотропии упругих свойств и твердости, а также дисперсии фононов в зоне Бриллюэна, плотности фононных состояний, отнесение по типам симметрии вычисленных фононов в центре зоны и анализ одномерной несоразмерности структур в политипах алмаза 2Н, 4Н, 6Н, 8Н;

2. исследование структурных параметров, упругих констант, модулей упругости, анизотропии упругих свойств и твердости, а также скорости продольных и поперечных упругих волн в различных направлениях азотсодержащего алмаза;

3. вычисление структурных параметров и плотности фононных состояний во всей зоне Бриллюэна в алмазе с примесями димеров атомов бора;

4. в квазигармоническом приближении вычисление коэффициента линейного расширения  $\alpha(T)$  в алмазе в области температур до 1500 К, а затем, используя  $\alpha(T)$ , вычисление положения оптического фонона в центре зоны Бриллюэна из первых принципов в зависимости от температуры, сопоставление с экспериментальными данными и оценка вклада температурного расширения кристалла в полный температурный сдвиг частоты фонона.

**Новизна** диссертационной работы заключается в следующих положениях:

1. вычислена дисперсия фононов в симметричных направлениях зоны Бриллюэна и плотность фононных состояний в гексагональных политипах алмаза;

2. обнаружена одномерная несоразмерность структур гексагональных политипов алмаза;

3. найдено, что легирование азотом алмаза приводит к увеличению параметра решетки, уменьшению упругих констант, модулей упругости, скоростей упругих волн и твердости, а также к уменьшению анизотропии как упругих свойств, так и твердости;

4. из анализа анизотропии механических свойств показано, что твердость грани (111) превышает твердость грани (100) как в чистом, так и в легированном азотом;

5. разработан метод вычисления степени локализации колебаний примеси и атомов матрицы в алмазе, а также парциальных вкладов отдельных атомов в плотность фононных состояний;

6. предложена методика определения вклада теплового расширения решетки в смещение частоты оптического фонона в зависимости от температуры и получена величина сдвига частоты оптического фонона в алмазе.

#### **Научная и практическая значимость** диссертационной работы:

1. Показано, что различие анизотропной линейной сжимаемости, как и твердости, вдоль и перпендикулярно гексагональной оси может быть объяснено особенностями структуры политипов. Исследование анизотропных упругих модулей и твердости гексагональных политипов показало, что широко применяемое изотропное приближение дает результаты, не согласующиеся со структурой политипов.

2. Обнаружено, что вдоль направления Г-А, соответствующего гексагональной оси политипов, некоторые частоты фононов обращаются в ноль не только, когда волновой фонона равен нулю, но и при неравенстве нулю. Предположено, что это связано с одномерной несоразмерностью структуры политипов вдоль гексагональной оси. Определены параметры одномерной несоразмерности в каждом из политипов. Показано, что вычисленные частоты в центре зоны политипов позволяют восстановить дисперсию акустических фононов кубического алмаза.

3. Исследованы свойства алмаза с примесями атомов азота. Исследование анизотропии модулей сдвига выявило недостаточность приближения изотропной среды для чистого и легированного азотом алмаза. Вычислены спектры КРС и ИК поглощения азотсодержащего алмаза. Присутствие димера бора не только вызвало низкочастотное смещение максимумов плотности фононных



состояний алмаза, но и появление дополнительных полос, обусловленных доминирующим вкладом атомов бора с небольшим вкладом только ближайших к димеру атомов углерода.

4. Найдено, что вклад температурного сдвига фонона за счет теплового расширения превышает вклад за счет ангармонического взаимодействия фононов. Вычисленная величина сдвига из первых принципов составляет большую часть полного температурного сдвига частоты оптического фонона, измеренного по спектрам комбинационного рассеяния света.

Результаты работы прошли **апробацию** на следующих российских и международных конференциях:

1. 53-я научная конференция МФТИ "Современные проблемы фундаментальных наук и прикладных наук", Долгопрудный, (2010).

2. 54-я научная конференция МФТИ "Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе ", Долгопрудный, (2011).

3. VII Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва (2010).

4. Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Троицк (2012).

5. Школа-семинар молодых ученых центрального региона "Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов", п. Андреевка Московской обл. (2013).

6. VII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль (2013).

7. V Всероссийская молодежная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, Москва (2013).

8. Международная конференция "XXV IUPAP Conference on Computational Physics", Москва (2013).

Основные результаты содержатся в печатных **публикациях**. По материалам диссертации опубликованы 12 работ, из которых 4 статьи в реферируемых журналах, 8 — тезисы и труды научных конференций.

**Структура диссертационной работы** состоит из введения, четырех глав и заключения.

**В первой главе** диссертации представлено описание применяемого в работе метода функционала плотности (DFT), сделан обзор экспериментальных и теоретических работ по применению DFT для вычисления структурных, упругих и колебательных свойств алмаза, гексагональных политипов алмаза, а также алмаза с примесями азота и димеров бора, и сформулирована постановка задачи.

**Во второй главе** систематически исследованы гексагональные модификации алмаза 2H, 4H, 6H, 8H: найдены структурные параметры и длины связей, вычислены упругие константы, модули упругости, анизотропия упругих свойств и твердости, а также дисперсия фононов в зоне Бриллюэна, плотность фононных состояний, дается отнесение вычисленных фононов в центре зоны и анализируется одномерная несоизмеримость структур.

**Третья глава** посвящена исследованию алмаза с примесями в позиции замещения атомов углерода: найдены структурные параметры и вычислены упругие константы, модули упругости, анизотропия упругих свойств и твердости, а также скорости продольных и поперечных упругих волн в различных направлениях азотсодержащего алмаза и сопоставлены с данными для алмаза без примеси. Для алмаза с примесью димеров атомов бора вычислена структура и плотность фононных состояний во всей зоне Бриллюэна из первых принципов, уделено особое внимание не только полной плотности фононных состояний, но и парциальной фононной плотности атомов димера, а также атомов углерода на различных расстояниях от димера.

**В четвертой главе** представлено описание статического квазигармонического приближения, вычислены зависимости объема ячейки алмаза и тепло-

вого расширения кристалла от температуры, приведены результаты вычисления частотного сдвига трижды вырожденного оптического фонона в центре зоны Бриллюэна и сделано сравнение с экспериментальными данными.

**В заключение** сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы, представляющие собой суть выносимых на защиту положений:

1. Результаты вычислений дисперсии фононов, плотности фононных состояний, упругих констант и твердости гексагональных политипов алмаза 2Н, 4Н, 6Н и 8Н.

2. Анизотропия упругих свойств и твердости вдоль и перпендикулярно гексагональных политипов алмаза связана с особенностями их структуры: связи С-С вдоль оси длиннее связей С-С перпендикулярно оси.

3. Обнаружение одномерной несоразмерности структуры гексагональных политипов алмаза вдоль гексагональной оси и природа ее возникновения за счет конкурирующих взаимодействий между бислоями углеродов.

4. Результаты вычислений структурных, упругих и колебательных свойств алмаза с примесями атомов азота и димеров бора в позициях замещения атомов углерода. Согласно расчетам, деформация решетки алмаза при внесении примеси имеет локальный характер; полоса  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в ИК спектрах азотсодержащего алмаза, обусловлена резонансным локальным колебанием азота, а полоса  $1344 \text{ см}^{-1}$  колебаниями атомов углерода вблизи примеси.

5. Предложение метода квазигармонического приближения для исследования вклада теплового расширения в температурную зависимость объема ячейки, свободной энергии, колебательного вклада в свободную энергию, коэффициента теплового расширения и колебательных частот в центре зоны Бриллюэна. Расчеты показали, что температурная зависимость частоты оптического фонона в алмазе близка к ожидаемой из экспериментальных данных в приближении Грюнайзена. Вклад температурного сдвига фонона за счет тепло-

вого расширения превышает вклад за счет ангармонического взаимодействия фононов.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах.

**Публикации в реферируемых журналах:**

1. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные исследования структуры и динамики решетки алмаза, содержащего димеры атомов бора // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С.155-158.

2. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Температурная зависимость теплового расширения и частотного сдвига оптических фононов в алмазе из первых принципов// Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – №1. – С. 143-146.

3. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Механические и колебательные свойства легированного азотом алмаза// Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 67-71.

4. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные вычисления структурных и упругих свойств, анизотропии и твердости азотсодержащего алмаза// Кристаллография. – 2014.– Т.59. – №1. С. 94-98.

**Труды и тезисы конференций:**

1. Иванова Т.А. Исследование структуры и динамики решетки алмаза, содержащего атомы азота// Труды 53-й научной конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальной и прикладных наук". Часть IV Молекулярная и биологическая физика. - М.: МФТИ, 2010. С.140-141.

2. Иванова Т.А. Первопринципные исследования структурных и колебательных свойств алмаза, содержащего атомы азота// Материалы VII Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2010г. Сборник статей под ред. академика РАН Ю.В. Цветкова и др. - М.: Интерконтакт Наука, 2010. С. 188-189.

3. Иванова Т.А. Первопринципные исследования структуры и динамики решетки алмаза с примесью азота// Труды 54-й научной конференции МФТИ "Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук

в современном информационном обществе". Проблемы современной физики. - М.: МФТИ, 2011. С.93-95.

4. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные исследования влияния примеси азота на структурные, упругие и колебательные свойства азота// Сборник тезисов докладов 8-й международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 25-28 сентября, МО, г.Троицк, 2012. С. 204-207.

5. Ivanova T.A., Mavrin B.N. Effect of nitrogen impurity on the structural, mechanical and phonon of diamond from first-principle study// Book of Abstracts of XXV IUPAP Conference on Computational Physics, August 20-24, 2013, Moscow, Russia. P. 129.

6. Иванова Т.А. Первопринципные исследования динамики решетки и несоответствия структуры гексагональных политипов алмаза //Сборник трудов V Всероссийской молодежной конференции по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, 10-15 ноября 2013г. Москва, ФИАН. С. 106.

7. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Ab initio механические свойства гексагональных политипов алмаза и их связь со структурой политипов // Сборник тезисов докладов школы-семинара молодых ученых центрального региона "Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов", 2013г., пос. Андреевка Московской обл. С. 12-17.

8. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Исследование структурных и механических свойств гексагональных модификаций алмаза из первых принципов //Тезисы VII Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 17-21 июня 2013, с.105.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Метод функционала плотности (DFT) [1,2]

### *1.1.1. Общий квантово-механический подход для вычисления электронной структуры*

Теория функционала плотности была предложена Коном и Хохенбергом в 1964 году. В 1998 году за эту теорию была вручена Нобелевская премия. Теория функционала плотности (DFT) это основа целого ряда численных методов для моделирования из первых принципов электронной структуры молекулярных систем и конденсированных фаз. Расчеты, основанные на DFT, в последние десятилетия привлекли к себе большое внимание в области физики конденсированных сред и стали одними из наиболее часто используемых теоретических инструментов в этой области. Для того, чтобы сравнить DFT с другими *ab initio* методами, следует сначала обратиться к формализму вычислительной квантовой химии. Согласно приближению Борна-Оппенгеймера [15], квантово-механическое описание химической системы можно формально разделить на электронную и ядерную части. При рассмотрении электронных орбиталей положения атомных ядер считаются фиксированными и создают электростатический потенциал, который описывается электронным уравнением Шредингера. В этом смысле координаты положения атома – это только параметры внешнего потенциала. При рассмотрении атомного ядра электронные энергии основного состояния, полученные для заданных положений атомов, действуют как потенциал в уравнении Шредингера, которое описывает квантово-механические колебательные свойства ядер, связанных между собой электронными взаимодействиями. Общей отправной точкой для большинства методов расчетов электронной структуры является много-электронное уравнение Шредингера:

$$E\psi(x_1, \dots, x_{N_e}) = H_e\psi(x_1, \dots, x_{N_e}).$$

Гамильтониан  $H_e$  этого много-электронного уравнения описывает взаимодействие  $N_e$  электронов друг с другом и с внешним потенциалом  $V_{ext}$ , который включает в себя кулоновское взаимодействие с зарядами ядер.

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(x_i) \right) + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|x_i - x_j|}.$$

Здесь  $x_i$  – координаты  $i$ -го электрона, лапласиан  $\Delta_i$  относится к электронным позициям. Все предыдущие и последующие уравнения выражены в атомных единицах, где масса покоя электрона  $m_e$ , элементарный заряд  $e$ , приведенная постоянная планка  $\hbar$  принимают численное значение единицы и поэтому опущены.

Для точного квантово-механического описания электронной системы необходимо найти основное состояние, в котором гамильтониан принимает диагональный вид и обеспечивает наименьшую энергию собственного значения  $E$ . Однако, непосредственное решение уравнения Шредингера для сильно взаимодействующей много-электронной системы не может быть реализовано на практике. Для решения этой задачи должны быть сделаны различные допущения и приближения при построении гамильтониана и волновых функций  $\psi$ . Одним из подходов к вычислению электронной структуры является переход от много-электронных волновых функций к более простым объектам. DFT-методы в целом и теория Кон-Шема в частности, являются примерами такого подхода.

### **1.1.2. Принцип метода DFT**

Теория функционала плотности основана на теоремах Хохенберга и Кона [16], утверждающих, что существует универсальный функционал электронной плотности, который минимизируется плотностью основного состояния и определяет полную энергию основного состояния. Другие свойства основного состояния могут быть выражены в виде функционала электронной плотности. Полная энергия выражается в виде суммы универсального функционала электронной плотности  $E_e(\rho)$  и некоторых энергетических членов

$$E_{total}(\rho) = E_e(\rho) + E_{ext}(\rho) + E_{n-n}.$$

Это выражение по существу означает, что все электрон-электронные взаимодействия описываются уникальным функционалом плотности, независимо от типа исследуемой электронной системы, внешних потенциалов и химического окружения. Внешние члены обусловлены электростатическим отталкиванием ядер  $N_n$  с зарядами  $Z_n$  (1.2) и их притяжением к электронам (1.1):

$$E_{ext}(\rho) = \sum_n^{N_n} \int \frac{\rho(\vec{r})Z_n}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} d^3\vec{r}, \quad (1.1)$$

$$E_{n-n} = \int \sum_{n < n'}^{N_n} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|} d^3\vec{r}. \quad (1.2)$$

Несмотря на интенсивные теоретические исследования, не было найдено точной формы универсального функционала  $E_e(\rho)$ . На практике, функционал  $E_e(\rho)$  представляется в виде суммы энергии Хартри  $E_H(\rho)$  и обменно-корреляционного функционала  $E_{xc}$ .

$$E(\rho) = E_{kin}(\rho) + E_{ext}(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{n-n}(\rho).$$

Здесь  $E_{kin}(\rho)$  – это функционал кинетической энергии, а  $E_H(\rho)$  – классическое электростатическое взаимодействие между электронами:

$$E_H(\rho) = \iint \frac{1}{2} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}'.$$

Для установления вида неизвестного обменно-корреляционного (XC) взаимодействия существует чрезвычайно широкий спектр различных аппроксимаций и параметризаций. Многочисленные аппроксимации XC членов классифицируются в разные группы. Простейшим и наиболее важным подходом является приближение локальной плотности (LDA). Обменно-корреляционная энергия в приближении LDA строится из предположения, что обменно-корреляционная энергия на электрон в точке  $\mathbf{r}$  в системе равна обменно-корреляционной энергии на электрон в однородном электронном газе с той же плотностью, что и в системе в точке  $\mathbf{r}$ . В этом приближении объемная плот-



ность обменно-корреляционной энергии является функцией электронной плотности [17]:

$$E_{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc} \{ \rho(\vec{r}) \} d^3\vec{r}$$

Большинство обменно-корреляционных функционалов формально разделены на отдельные члены для обмена и корреляции, что позволяет строить функционалы в виде произвольных попарных сочетаний.

В приближении обобщенного градиента (GGA), информация о градиенте  $\nabla\rho$  плотности заряда используется для построения более точных функционалов.

$$E_{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc} \{ \rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})| \} d^3\vec{r}$$

### **1.1.3. Приближение Кон-Шема для DFT**

Теория функционала плотности в приближении Кон-Шема [18] превратилась в отдельное направление в современных расчетах электронной структуры. В сущности, в этом приближении орбитали невзаимодействующих квазичастиц  $\phi_i(r)$  применяются в качестве вспомогательных величин при вычислении электронной плотности. В приближении Кон-Шема используется аппроксимация функционала кинетической энергии:

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \Delta \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Кинетическая энергия представлена как сумма одноэлектронных орбиталей, то есть как кинетическая энергия невзаимодействующих электронов. Следует отметить, что необходимые корректировки этого приближения предполагаются с помощью обменно-корреляционного потенциала, который был введен в предыдущем разделе как функционал, учитывающий неизвестные энергетические члены.

Электронная плотность заряда, которая вводит в функционалы для остальных энергетических членов, получается из занятых одночастичных орбиталей:

$$\rho(r) = \sum_{occ} \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}).$$

Если обозначить производную произвольного функционала плотности  $E(\rho)$  через потенциальную функцию  $V(r)$ :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = V(\vec{r}).$$

производные функционалов  $E_{ext}$ ,  $E_H$  и  $E_{xc}$  могут быть представлены как

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} = \sum_n^{N_n} \frac{Z_n}{|\vec{r} - \vec{R}_n|}$$

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r'$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Тогда одночастичный эффективный потенциал  $H_{KS}$  Кон-Шема может быть записан в виде:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho).$$

который образует набор одночастичных уравнений Шредингера:

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}).$$

Это и есть общеизвестная формулировка уравнений Кона. Взаимодействие между электронами описывается гамильтонианом Кон-Шема, а орбитали рассматриваются как независимые объекты. В этом заключается фундаментальный подход метода Кон-Шема в исследовании электронов как системы невзаимодействующих частиц. Однако, в отличие от самого метода DFT, метод Кон-Шема является приближением, точность которого зависит от представления обменно-корреляционного взаимодействия  $E_{xc}$ .

В результате решения одночастичных уравнений Кон-Шема могут быть найдены орбитали  $\phi_i(r)$ , которые обеспечивают наименьшую энергию основного состояния и, следовательно, электронную плотность основного состояния.

Уравнения Кон-Шема решаются самосогласованно. Для их решения сначала задаются, в качестве входных параметров, атомные волновые функции исследуемой системы. В результате решения уравнений будут получены другие волновые функции, которые станут новыми входными параметрами для последующего решения уравнений в новом цикле. Самосогласованные циклы будут продолжаться до тех пор, пока полученные волновые функции будут отличаться от входных на величину, меньшую заданного параметра сходимости. Для ускорения сходимости входная электронная плотность в начале каждого цикла представляется суммой входной и полученной в предыдущем цикле в определенной пропорции.

#### ***1.1.4. Псевдопотенциальное приближение***

Основная идея применения псевдопотенциалов вместо истинных потенциалов для атомов основывается на том, что в основном валентные электроны определяют химические и физические свойства материалов, а нижележащие остовные электроны чаще всего химически инертны и могут рассматриваться в приближении замороженного остова. Орбитали остовных электронов расположены ближе к ядру и испытывают сильные осцилляции, что потребовало бы разложение волновых функций по слишком большому наборе базисных функций (плоских волн) при решении уравнений Кон-Шема. В псевдопотенциальном приближении остовные электроны исключаются из решения многоэлектронной проблемы путем замены ядерного потенциала псевдопотенциалом, который моделирует остов-валентные и валентно-ядерные взаимодействия. Из-за экранирования ядра остовными электронами псевдовалентные орбитали имеют более гладкий потенциал вблизи ядра.

Концепция псевдизации иллюстрируется на Рис. 1.1. Две верхние кривые показывают радиальное распределение плотности валентной орбитали  $\phi(r)$  и псевдовалентную орбиталь  $\phi^{PS}(r)$ , более гладкую вблизи ядра. Псевдопотенци-

ал  $V^{PS}(r)$  воспроизводит центральный потенциал  $V(r)$  за пределами области ядра  $r_c$ , но сингулярность в нуле сглаживается.

Использование псевдопотенциала значительно сокращает вычислительные затраты не только благодаря уменьшению количества орбиталей, но в основном из-за уменьшения необходимых базисных наборов. Следует отметить, что метод псевдопотенциала сыграл решающую роль при развитии метода плоских волн в теории функционала плотности в приближении Кон-Шема, которое является доминирующим подходом в DFT.

### ***Сохраняющие норму псевдопотенциалы (NC)***

В целом, использование псевдопотенциала должно привести к гладким псевдовалентным орбиталям, которые воспроизводят химические свойства, обусловленные валентными орбиталями наиболее достоверно, даже при переходе к другой электронной конфигурации и химическому окружению. Эти ключевые свойства псевдопотенциала называются мягкостью, точностью и переносимостью. Чем мягче псевдопотенциал, тем более гладкой получится псевдовалентная орбиталь. Следовательно, представление орбиталей потребует меньший базисный набор, что приведет к быстрым и эффективным вычислениям. Точность и переносимость псевдопотенциала может быть оценена по его способности воспроизводить величины, полученные путем многоэлектронных вычислений в широком диапазоне различных химических соединений или других тестовых систем. Для построения псевдопотенциала, удовлетворяющего этим требованиям, разработаны стратегии, которые могут улучшить противоречивые свойства мягкости и переносимости.

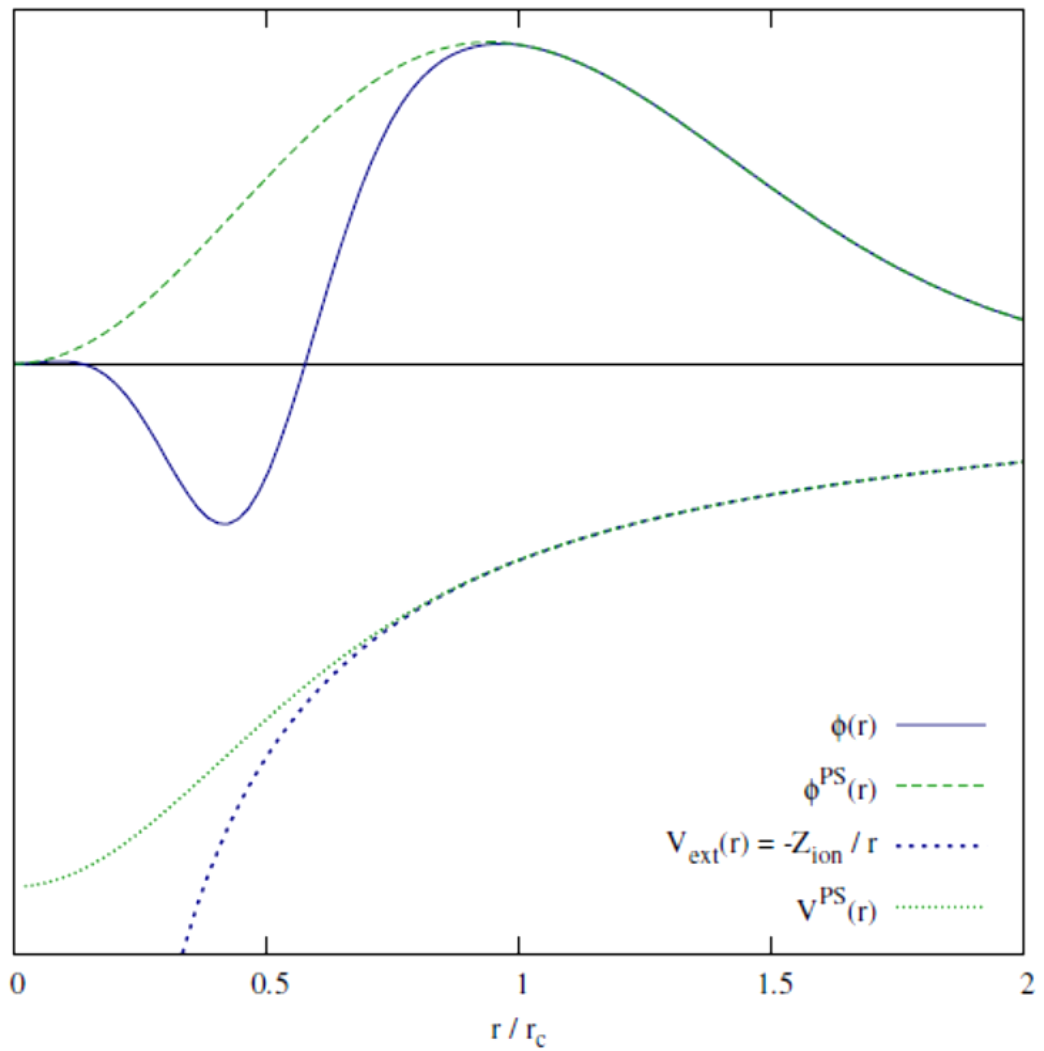


Рис. 1.1. Схематическое изображение псевдопотенциального приближения: центральный потенциал  $V_{ext}(r)$  заменяется псевдопотенциалом  $V^{PS}(r)$  для получения гладкой псевдовалентной орбитали  $\phi^{PS}(r)$ .

Псевдопотенциальное приближение стало особенно популярным после появления норму сохраняющих псевдопотенциалов. При построении этих псевдопотенциалов считается, что за пределами выбранной области ядра (радиуса остовных электронов) псевдовалентная орбиталь совпадает с валентной, учитывающей все электроны, т.е.

$$\phi^{PS}(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \quad \forall \vec{r} \geq r_c$$

В пределах ядра псевдовалентная орбиталь гладкая, без узлов, и псевдовалентный заряд в области ядра равен истинному валентному заряду:

$$\int_0^{\bar{r}_c} \bar{r}^2 \phi^{PS*}(\vec{r}) \phi^{PS}(\vec{r}) d\vec{r} = \int_0^{\bar{r}_c} \bar{r}^2 \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d\vec{r}$$

Собственные значения валентных орбиталей должны быть воспроизводимы псевдовалентными. Если все эти требования соблюдены, то псевдопотенциал является сохраняющим норму псевдопотенциалом.

### ***Псевдопотенциалы в приближении проекционных присоединенных волн (PAW)***

Наряду с NC-псевдопотенциалами существуют псевдопотенциалы, создаваемые методом присоединения. В методах присоединения сохранение нормы псевдопотенциала не выполняется для получения очень гладких псевдопотенциальных орбиталей. Если при построении NC-псевдопотенциала гамильтониан системы заменяется очень гладким псевдо-гамильтонианом, то в методах присоединения модифицируется лишь описание орбиталей в пределах остовного радиуса. Концепция присоединения реализована в методе проекционных присоединенных волн (PAW) [19].

В основе метода PAW лежит преобразование  $\mathbf{T}$ , отображающее истинные волновые функции  $\Psi$  с их узловой структурой на численно удобные вспомогательные волновые функции  $\tilde{\Psi}$ :

$$\Psi(\vec{r}) = \mathbf{T}\tilde{\Psi}(\vec{r}).$$

Вспомогательные волновые функции являются сглаженными и обладают быстро сходящимся разложением в плоских волнах. Оператор преобразования выражается через решения  $|\phi_i\rangle$  уравнения Шрёдингера для изолированных атомов  $R$  и вспомогательные парциальные волны  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ :

$$\mathbf{T} = 1 + \sum_R (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |,$$

где  $|\tilde{p}_i\rangle$  – проекционные функции, удовлетворяющие условию нормировки:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j} \text{ при } i, j \in R$$

Парциальные волны  $|\phi_i\rangle$  и их вспомогательные части  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  идентичны вне определенного радиуса  $r_{c,R}$ :

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \text{ при } i \in R \text{ и } |\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}$$

Вспомогательная волновая функция  $\tilde{\Psi}$  может быть разложена на вспомогательные парциальные волны:

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\vec{r}) c_i = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \text{ при } |\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$$

Тогда:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_R (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle.$$

Графическое представление этого уравнения показано на рис. 1.2. Таким образом, в методе RAW при вычислении волновой функции объем формально разделен на сферически присоединенные области радиусом  $r_{c,R}$  вокруг каждого атомного ядра, а промежуточная область охватывает оставшееся пространство между атомами.

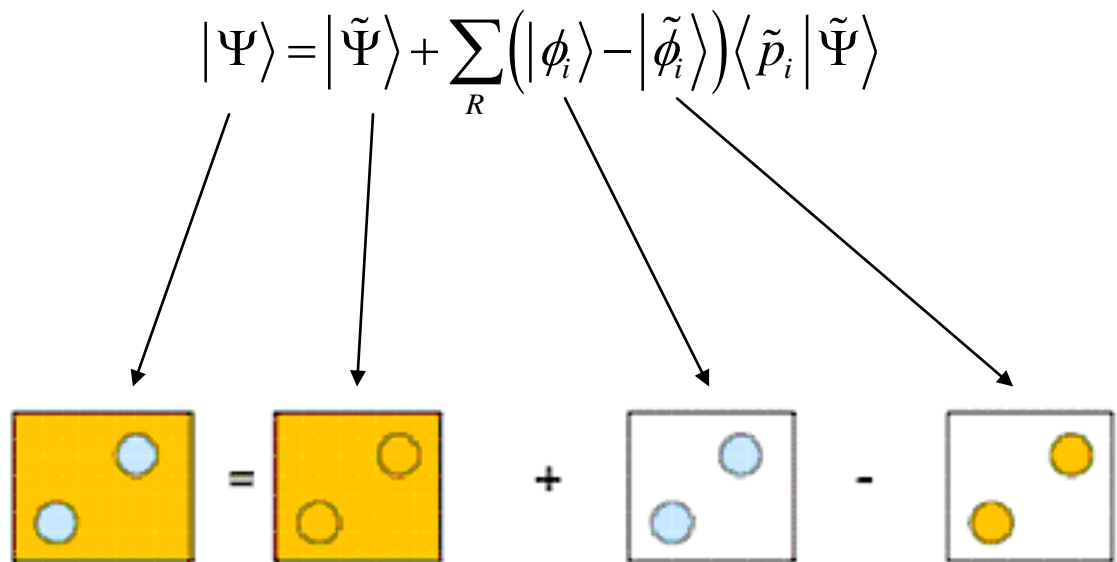


Рис. 1.2. Схематическое представление волновой функции РАО  $\Psi$  в виде суммы вспомогательной волны  $\tilde{\Psi}$  во всем объеме кристалла и разности парциальных  $|\phi_i\rangle$  и вспомогательных  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  волн вокруг атомного ядра.



## 1.2. Динамика решетки из первых принципов. Динамическая матрица и частоты фононов [3,4]

В приближении Борна-Оппенгеймера [15] электронные и колебательные степени свободы могут рассматриваться отдельно. Ядерный или колебательный гамильтониан  $H_{vib}$  имеет вид

$$H_{vib} = \sum_{\vec{R}_s, s} -\frac{1}{2} \frac{\nabla_s^2}{M_s} + E^{tot}(\vec{R}_s),$$

$M_s$  – масса атома  $s$ ,  $\vec{R}_s$  – положение атома  $s$ ,  $E^{tot}(\vec{R}_s)$  – полная электронная энергия. В гармоническом приближении энергия  $E^{tot}(\vec{R}_s)$  может быть разложена вблизи положения равновесия  $\vec{R}_{0s}$  по смещениям  $\vec{u}_s = \vec{R}_s - \vec{R}_{0s}$ :

$$H_{vib} = \sum_{\vec{R}_s, s} -\frac{1}{2} \frac{\nabla_s^2}{M_s} + E^{tot}(\vec{R}_{0s}) + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, jt\beta} \Phi_{i\alpha, jt\beta} u_{is} u_{jt},$$

$$\Phi_{i\alpha, jt\beta} = \frac{\partial^2 E^{tot}(\vec{R}_{0s})}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{jt\beta}}.$$

Здесь –  $i, j$  – номера ячеек,  $s, t$  – атомы в примитивной ячейке,  $\alpha$  и  $\beta$  – обозначения декартовых осей. Частоты  $\omega_{\vec{q}s}$  фононов с волновым вектором  $\vec{q}$  являются собственными значениями динамической матрицы  $D_{s\alpha, t\beta}$ , которая определяется по формуле

$$D_{s\alpha, t\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_i \Phi_{i\alpha, jt\beta} \exp\left[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j + \tau_t - \vec{R}_i - \tau_s)\right]$$

Если известна матрица силовых констант  $\Phi_{i\alpha, jt\beta}$ , тогда  $D_{s\alpha, t\beta}$ , а, следовательно, и частоты  $\omega_{\vec{q}s}$  могут быть получены для любого  $\vec{q}$ .

Способ определения матрицы  $\Phi_{i\alpha, jt\beta}$  как второй производной от полной энергии является приближением линейного отклика в теории возмущений функционала плотности (DFPT). Этот метод удобен в случае небольших при-

митивных ячеек. При исследовании динамики решетки примесных кристаллов мы вынуждены использовать сверхячейки с числом атомов  $\geq 100$ , для которых проще определять элементы матрицы  $\Phi_{is\alpha, jt\beta}$  прямым методом, используя метод малых смещений [20].

В принципе, при относительно больших расстояниях между атомами  $s$  и  $t$  элементы  $\Phi_{is\alpha, jt\beta}$  они быстро убывают. Таким образом, для получения необходимой точности надо определить предельное расстояние, на котором можно пренебречь силовыми константами.

Программа PHON позволяет вычислить  $\Phi_{is\alpha, jt\beta}$ , используя метод малых смещений [21]. Ниже описан алгоритм, который используется этой программой.

В гармоническом приближении декартова компонента  $\alpha$  силы, действующей на  $s$ -ый атом в  $i$ -ой ячейке, в положении  $\vec{R}_j + \tau_i$ , равна

$$F_{is\alpha} = - \sum_{jt\beta} \Phi_{is\alpha, jt\beta} u_{jt\beta},$$

где  $u_{jt\beta}$  – это смещение атома  $t$  в  $j$ -ячейке из позиции  $\vec{R}_j + \tau_t$  вдоль направления  $\beta$ . Тогда матрица силовых констант может быть вычислена по формуле

$$\Phi_{is\alpha, jt\beta} = - \frac{F_{is\alpha, jt\beta}}{u_{jt\beta}}$$

путем смещения каждого атома решетки по отдельности вдоль трех декартовых векторов на  $u_{jt\beta}$ , и вычисляя силы  $F_{is\alpha, jt\beta}$ , действующие на атомы в положении  $\vec{R}_j + \tau_t$ , из первых принципов.

Важно принять во внимание, что  $\Phi_{is\alpha, l't\beta}$  в формуле для  $D_{s\alpha, t\beta}(\vec{q})$  – матрица силовых констант в бесконечной решетке, без ограничения на волновой вектор  $\vec{q}$ , следовательно, вычисления могут быть сделаны только используя метод суперячейки.

Не всегда необходимо смещать все атомы в примитивной ячейке, так как использование элементов симметрии кристалла позволяет уменьшить количество работы.

Гармоническое приближение становится лучше по мере уменьшения смещения. Но при этом уменьшаются индуцированные силы. Поэтому, чтобы добиться желаемой точности, необходимо найти компромисс. Обычно величина смещения берется порядка процента от расстояния до ближайшего соседа.

Теперь, когда известна матрица силовых констант, а, следовательно, и  $D_{\alpha,t\beta}$ , то частоты  $\omega_{\vec{q}s}$  могут быть получены при любом  $\vec{q}$ , и можно вычислить фононную плотность.

### **1.3. Применение DFT для вычисления структурных, упругих и колебательных свойств алмаза, гексагональных политипов алмаза, а также алмаза с примесями азота и димеров бора.**

Гексагональные модификации исследовались ранее как экспериментально, так и теоретически. Структурные параметры политипов были найдены с помощью метода рентгеновского излучения [5,22,23] и первопринципными расчетами [6,8,24,25] в различных приближениях. Значения вычисленных первопринципным методом упругих констант [7,9], объемного модуля [5,8,9,25], энергии когезии [25] и твердости [9] в различных приближениях сильно отличаются друг от друга. Колебательные спектры политипов исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС) [5,26–32], с помощью эмпирических расчетов [33] и первопринципным методом [5,24,32,34], однако все расчеты были проведены для фононов центра зоны Бриллюэна. Поэтому в данной работе была поставлена задача вычислить дисперсию фононов в политипах в заданном направлении зоны Бриллюэна, а также вычислить плотности фононных состояний (ПФС) политипов для отнесения полос в спектрах КРС.

Структурные параметры алмаза с примесями атомов азота и димеров бора были вычислены экспериментально [35–41] и теоретически [38,40,42,43].

Упругие свойства алмаза с примесями не были исследованы, для чистого алмаза упругие свойства исследовались экспериментально [44–47] и первопринципными расчетами [11–13,48], но только в приближении изотропной модели, которая не учитывает анизотропию твердости и модулей упругости алмаза [14]. Для алмаза с примесями димеров бора был ранее вычислен фононный спектр в центре зоны Бриллюэна первопринципным методом и методом валентно-силового поля [38,40,49]. В данной была поставлена задача вычислить упругие свойства, исследовать анизотропию упругих свойств и твердости азотсодержащего алмаза. Для алмаза с димерами атомов бора вычислить плотность фононных состояний во всей зоне Бриллюэна, а также парциальные фононные плотности атомов В-димера, а также атомов углерода на различных расстояниях от димера.

Фононные спектры и тепловые свойства алмаза были исследованы экспериментально [50–57] и теоретически [58–62], однако до сих пор нет однозначной интерпретации температурной зависимости колебательных частот. В смещение частоты оптического фонона в зависимости от температуры вносят вклад два механизма: температурного расширения решетки и ангармонического взаимодействия фононов [52,63], основанная на эмпирическом межатомном потенциале взаимодействия, и первопринципные расчеты в приближении взаимодействующих фононов [62] предполагают достаточным лишь учет ангармонического взаимодействия фононов для объяснения температурного сдвига частоты оптического фонона в алмазе. Поэтому представляет интерес вычислить вклад обоих механизмов и рассчитать величину сдвига частоты оптического фонона для сопоставления с экспериментальными данными.

## ГЛАВА 2. СТРУКТУРНЫЕ, УПРУГИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ПОЛИТИПОВ АЛМАЗА

### 2.1. Введение

Углерод известен в различных полиморфных модификациях: алмаз, графит, фуллерит, нанотрубки и др [64]. Алмаз, подобно SiC и ZnS, имеет политипы, которые могут рассматриваться, как одномерный вариант полиморфизма. Все политипы алмаза имеют четверную координацию углерода  $sp^3$  и могут образовывать гексагональные (H) и ромбоэдрические (R) структуры. Политипы отличаются друг от друга упаковкой бислоев атомов углерода вдоль одного кристаллографического направления.

В данной работе исследуются гексагональные политипы алмаза (пространственная группа  $D_{6h}^4$  или  $R6_3/mmc$ ). В гексагональных политипах бислои упаковываются вдоль гексагональной оси  $c$  либо в кубической  $k$  (типа «кресло») либо в гексагональной  $h$  («лодка») конфигурациях [64]. Число бислоев в политипе определяет обозначение политипа: 2Н (лонсдейлит, 2 слоя,  $h_2$ , 4 атома в ячейке), 3С ( $k_3$ , 6 атомов), 4Н ( $(hk)_2$ , 8 атомов), 6Н ( $(hkk)_2$ , 12 атомов) и 8Н ( $(hkkk)_2$ , 16 атомов). Примитивные ячейки этих политипов схематически даны на Рис. 2.1. Структура кубического алмаза может быть также представлена в виде гексагональной структуры 3С, состоящей из 3 бислоев с кубической упаковкой вдоль направления  $[111]$  кубической ячейки алмаза (Рис. 2.1) и имеющей связь между параметрами гексагональной решетки  $c = 6^{1/2}a$  для сохранения идеальной тетраэдрической структуры.

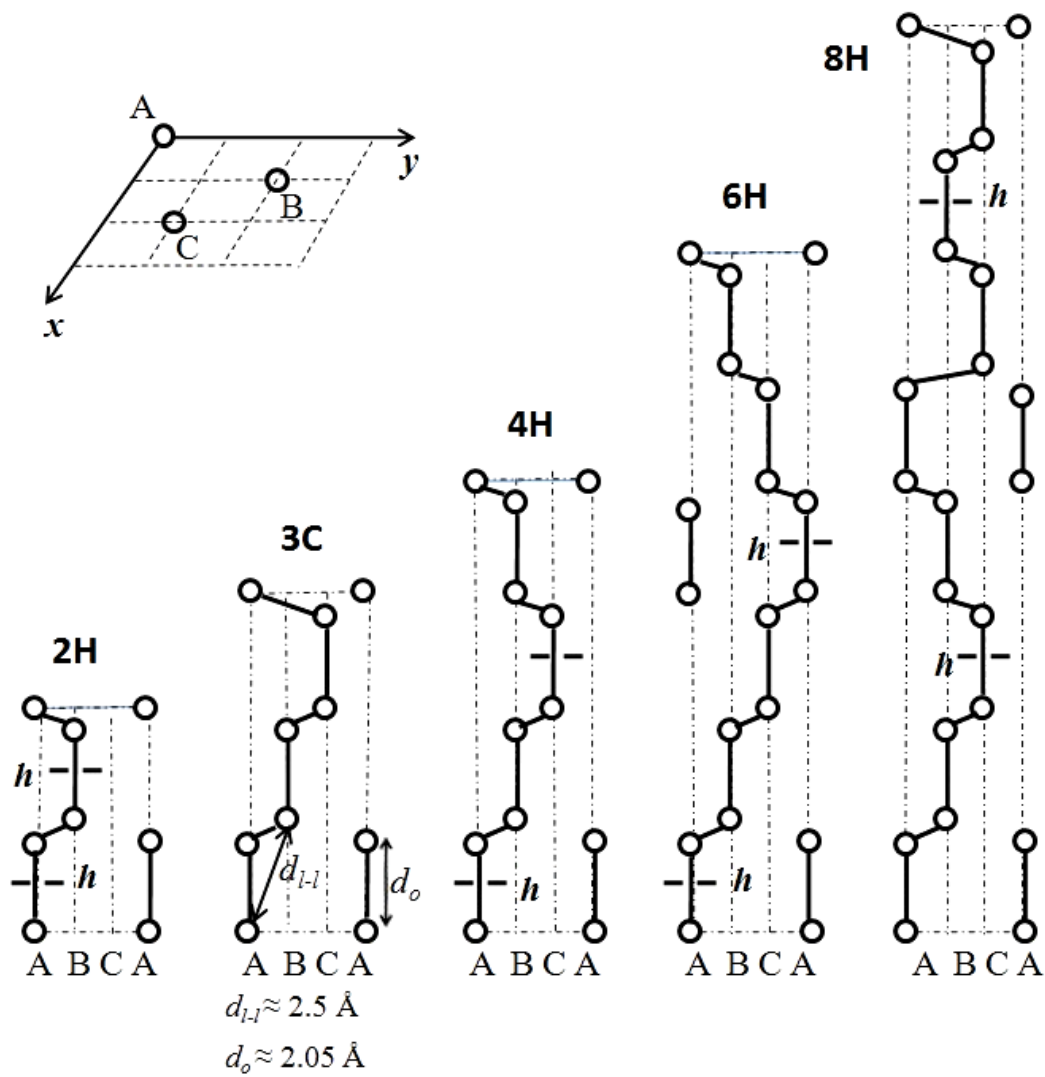


Рис. 2.1. Прimitives ячейки политипов алмаза 2H, 3C, 4H, 6H и 8H (проекция на гексагональную ось  $x$ ). А, В и С – слои атомов в гексагональной ячейке,  $h$  – гексагональный слой в ячейке с плоскостью отражения.

Многие политипы алмаза были обнаружены в метеоритах, а также синтезированы в лабораторных условиях. Политип 2Н (лонсдейлит) был синтезирован при высоком давлении [22]. Другие политипы были получены, используя либо лазер-индуцированную закалку (4Н [23] и 6Н [65]) либо химическое парофазное осаждение (6Н [26] и 8Н [27]) либо синхротронное облучение алмаза (8Н [5]).

Ранее гексагональные модификации исследовались как экспериментально, так и теоретически. Рентгеновские исследования позволили определить параметры ячейки в политипах 2Н [22], 4Н [23] и 8Н [5]. Структурные параметры  $a$  и  $c$  гексагональных политипов также были найдены из первопринципных расчетов [6,8,24,25] в различных приближениях. В некоторых первопринципных расчетах оценивались упругие константы в 2Н [7,9], 4Н и 8Н [9], объемный модуль [5,8,9,25], энергия когезии [25] и твердость [9]. К сожалению, данные этих расчетов часто противоречивы, что объясняется точностью расчетов различных приближений. Например, согласно [9] твердость политипа 2Н в приближении [66] равна 55 ГПа, что составляет менее 60 % твердости алмаза, в то время как в другом приближении [10] твердость лонсдейлита 2Н может превышать на 50 % твердость алмаза. Степень упругой анизотропии, которая тесно связана с механическими свойствами особенно в инженерных приложениях, была исследована только качественно [9].

Колебательные спектры политипов, в основном, исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС) [5,26–32], однако однозначной идентификации не удалось достичь из-за как многофазности образцов, так и их микроразмеров. Известны эмпирические расчеты колебательного спектра политипа 2Н [33] и первопринципные расчеты политипов 2Н [24,32], 6Н [34] и 8Н [5]. Однако, эти расчеты касались только фононов центра зоны Бриллюэна. Исследования дисперсии фононов в политипах, особенно вдоль гексагональной оси, позволяют выявить особенности в структуре политипов. Представляют интерес также плотности фононных состояний (DOS) политипов, поскольку, например,

интенсивность спектра КРС может быть пропорциональна DOS из-за малых размеров кристаллитов в синтезируемых образцах политипов алмаза.

В данной работе, используя первопринципный метод функционала плотности, систематически исследованы гексагональные модификации алмаза 2Н, 4Н, 6Н, 8Н: найдены структурные параметры и длины связей, вычислены упругие константы, модули упругости, анизотропия упругих свойств и твердости, а также дисперсия фононов в зоне Бриллюэна, плотность фононных состояний, дается отнесение вычисленных фононов в центре зоны и анализируется одномерная несоразмерность структур.

## **2.2. Методика вычислений**

### ***2.2.1. Параметры вычислений***

Первопринципные вычисления были проведены с помощью пакета ABINIT, используя псевдопотенциальное приближение и разложение волновых функций по плоским волнам [67]. Электронные энергии обмена и корреляции вычислялись в приближении локальной плотности (LDA) [18]. Электрон-ионное взаимодействие оценивалось в приближении проекционных присоединенных волн (LDA-PAW) [19]. Метод LDA-PAW учитывает в электрон-ионном взаимодействии не только валентные, но и остовные электроны. Важным является то, что в этом методе получают мягкие псевдопотенциалы, которые требуют существенно меньшего числа плоских волн, необходимых для достижения сходимости в вычислении физических свойств. Суммирование по зоне Бриллюэна производилось по специальным значениям волновых векторов внутри зоны [68]. Мы использовали решетку волновых векторов  $8 \times 8 \times 8$  при релаксации структур кристаллов и при вычислении упругих констант. Для каждого волнового вектора волновые функции представляются численными амплитудами конечного набора плоских волн, который определялся энергиями обрезания. Были оптимизированы энергии обрезания 15 Ha для волновых функций и 60 Ha для плотности заряда. Сходимость расчетов контролировалась



параметром  $10^{-10}$  На для полной энергии электронов  $E^{tot}$ , менее  $10^{-3}$  эВ/Å для сил на атомах и давлением менее  $10^{-3}$  ГПа. Структуры кристаллов в основном состоянии оптимизировались в два этапа: сначала по положению атомов при постоянных параметрах ячейки кристалла, а потом по положению и параметрам примитивной ячейки. Динамика решетки релаксированных ячеек анализировалась в приближении теории возмущения функционала плотности.

### 2.2.2. Упругие константы

Для вычисления упругих констант  $c_{ij}$  применялся метод малых деформаций  $\delta$  к равновесной структуре с объемом  $V_0$  примитивной ячейки кристалла, которые приводили к изменению полной энергии электронов  $E^{tot}(\delta)$  на величину упругой энергии [69–71]. Для каждой деформации кристалл релаксировался по внутренним степеням свободы атомов ячейки.

Для гексагональных кристаллов тензор  $c_{ij}$  имеет шесть ненулевых упругих констант жесткости, из которых пять констант  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{33}$  и  $c_{44}$  независимые, а  $c_{66} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  [72]. Связь между деформациями и упругими константами приведена в Таблице 2.1. Поскольку энергия упругой деформации не превышала  $10^{-3}$  от полной энергии  $E^{tot}(\delta)$ , при релаксации кристалла для каждой деформации точность вычисления  $E^{tot}(\delta)$  составляла не менее  $10^{-10}$  На. Упругие константы определяются второй производной  $B_\delta$  разности  $\Delta E^{tot}(\delta) = E^{tot}(\delta) - E^{tot}(0)$  относительно деформации  $\delta$ .

Таблица 2.1. Деформации, применяемые к равновесной ячейке гексагонального кристалла при вычислении упругих констант.  $B_\delta$  – квадратичные коэффициенты в разложении энергий  $\Delta E^{tot}(\delta)$  по степеням  $\delta$ .

	Деформации	Упругие константы
1	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \delta$	$c_{11} + c_{12} = B_\delta/V_0$
2	$\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{yy} = \delta$	$c_{11} - c_{12} = B_\delta/V_0$
3	$\varepsilon_{zz} = \delta$	$c_{33} = 2 B_\delta/V_0$
4	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \delta$	$2c_{11} + 2c_{12} + 4c_{13} + c_{33} = 2 B_\delta/V_0$
5	$\varepsilon_z = \varepsilon_{zx} = \delta$	$c_{44} = B_\delta/(2V_0)$

В изотропном приближении коэффициенты упругости  $c_{ij}$  позволяют найти объемный модуль  $B$  и модуль сдвига  $G$ , которые определяются как арифметическое среднее эффективных модулей  $B_V$  и  $B_R$ ,  $G_V$  и  $G_R$ , соответственно [73]. В случае гексагонального кристалла эффективные модули, модуль Юнга  $E$  и коэффициент Пуассона  $\sigma$  имеют вид [74]:

$$\begin{aligned}
 B_V &= \frac{1}{9} [2(c_{11} + c_{12}) + 4c_{13} + c_{33}], \\
 B_R &= \frac{C}{m} = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}}, \\
 G_V &= \frac{1}{30} (m + 12c_{44} + 12c_{66}), \\
 G_R &= \frac{5}{2} \frac{Cc_{44}c_{66}}{[3B_Vc_{44}c_{66} + C(c_{44} + c_{66})]}, \\
 E &= 9 \frac{BG}{3B + G}, \\
 \sigma &= \frac{3B - 2G}{6B + 2G}.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Константы упругой податливости  $s_{ij}$  связаны с упругими константами жесткости  $c_{ij}$  в гексагональном кристалле соотношениями [72]:

$$\begin{aligned}
 s_{11} &= \frac{c_{11}c_{33} - c_{33}^2}{c(c_{11} - c_{12})}, \\
 s_{12} &= \frac{c_{13}^2c_{11} - c_{12}c_{33}}{c(c_{11} - c_{12})}, \\
 s_{13} &= -\frac{c_{13}}{c}, \\
 s_{33} &= \frac{c_{11} + c_{12}}{c}, \\
 s_{44} &= \frac{1}{c_{44}}, \\
 s_{66} &= \frac{1}{c_{66}}, \\
 c &= c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

### 2.2.3. Модули и константы сжимаемости, твердость и температура Дебая

Линейные сжимаемости  $k_{xy}$  (в базисной плоскости) и  $k_z$  (вдоль оси  $c$ ), а также объемный модуль  $B$  могут быть найдены с помощью констант упругой податливости [72]:

$$\begin{aligned}
 k^{xy} &= s_{11} + s_{12} + s_{13} \\
 k^z &= 2s_{13} + s_{33} \\
 B &= \frac{1}{(2s_{11} + s_{33}) + 2(2s_{13} + s_{12})}.
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

При учете анизотропии гексагонального кристалла модули упругости зависят от направления [75]:

$$G_{xy} = \frac{1}{s} G_{xy} = \frac{1}{s_{11} - s_{12} + \frac{s_{44}}{2}},$$

$$\begin{aligned}
G_z &= \frac{1}{s_{44}}, \\
E_x &= \frac{1}{s_{11}}, \\
E_z &= \frac{1}{s_{33}}.
\end{aligned} \tag{2.4}$$

В приближении квазигармонической модели [28] и изотропной среды может быть оценена температура  $T_D$  Дебая кристалла:

$$T_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ 6\pi^2 V_0^{\frac{1}{2}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \left( \frac{B}{M} \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{2.5}$$

где  $n$  – число атомов в ячейке,  $M$  – масса ячейки,  $k_B$  – постоянная Больцмана, функция  $f(\sigma)$  приведена в [76] ( $f(\sigma)$  слабо зависит от коэффициента Пуассона  $\sigma$  и в нашем случае равна  $1.172 \pm 0.001$ ).

### 2.3. Результаты и обсуждение структурных и упругих свойств гексагональных политипов алмаза [77–80]

Как видно на Рис. 2.1, в ячейках гексагональных политипов  $nH$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) содержится по 2 бислоя в гексагональной конфигурации, отличающихся от кубической присутствием плоскости симметрии (штриховые линии на Рис. 2.1). Результаты оптимизации параметров  $a$  и  $c$  ячеек политипов представлены в Таблице 2.2. Вычисленные параметры для тех политипов, для которых известны рентгеноструктурные данные [5,22,23], отличаются от экспериментальных меньше, чем на 1 %. С уменьшением степени гексагональности  $h$  отношение  $c/n$  уменьшается с ростом  $n$  от 2.075 в 2H до 2.054 в 8H, приближаясь к значению 2.035 в алмазе 3C. Отношение  $c/na$ , которое в алмазе 3C равно  $(2/3)^{1/2} = 0.8165$ , имеет завышенные значения в политипах  $nH$  и уменьшается от 0.8333 в 2H до 0.821 в 8H. Подобные изменения  $c/n$  и  $c/na$  ранее наблюдалось в политипах 2H, 4H, 6H [25] и 2H, 4H, 8H [9]. Увеличение отклонения  $c/n$  и  $c/na$  с ростом гекса-

гональности может соответствовать увеличению деформации тетраэдров в структуре политипов.

Длины связей С-С в политипах  $nH$  можно разделить на 3 типа: 2 типа связей направлены вдоль оси  $c$  (один из них в кубической ( $d_k$ ), а другой в гексагональной ( $d_h$ ) конфигурации) и остальные связи (не вдоль оси  $c$ ). В политипе 2H вдоль оси  $c$  присутствуют только связи  $d_h$ . В политипах 4H-8H, в которых присутствуют связи  $d_k$  и  $d_h$ , длины  $d_h$  практически равны во всех политипах, причем  $d_h > d_k$  (Таблица 2.2). Длины связей, направленных не вдоль оси  $c$ , слегка увеличиваются от 1.531 Å в 2H до 1.533 Å в 8H.

Поскольку согласно [66] самая слабая связь (в нашем случае самая длинная связь С-С) становится определяющей для твердости материала, можно ожидать, что политип 2H будет иметь самую высокую твердость среди политипов  $nH$  ( $d_h = 1.554$  Å), но меньше, чем в алмазе 3C, в котором все длины связей равны (1.535 Å). В политипах 4H-6H, где  $d_h = 1.558$  Å, можно ожидать меньшую твердость, чем в 2H. Перпендикулярно оси  $c$  длины связей в политипах  $nH$  короче и следует ожидать увеличения твердости.

Механические свойства определяются упругими константами (упругими модулями), которые были вычислены для всех политипов  $nH$  (Таблица 2.2) из набора зависимостей  $\Delta E^{tot}(\delta)$  для каждого политипа. На Рис. 2.2-2.5 представлен набор  $\Delta E^{tot}(\delta)$  для политипов 2H, 4H, 6H и 8H соответственно и для каждой зависимости показано сплошной кривой приближение вычисленных значений к линиям второго порядка со своим квадратичным коэффициентом  $B_\delta$ .

Таблица 2.2. Степень гексагональности  $h$ , параметры ячейки  $a$  (Å) и  $c$  (Å), длины связей C-C, параллельных гексагональной оси, в кубической  $d_k$  (Å) и гексагональной  $d_h$  (Å) конфигурациях, упругие константы жесткости  $c_{ij}$  (ГПа), объемный модуль  $B$  (ГПа), модуль сдвига  $G$  (ГПа), модуль Юнга  $E$  (ГПа), коэффициент Пуассона  $\sigma$ , твердость  $H$  (ГПа) и упругие константы податливости  $s_{ij}$  ( $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ )

	2Н	4Н	6Н	8Н
$h$ , %	100	50	33	25
$a$	2.49	2.50	2.50	2.50
$c$	4.15	8.25	12.34	16.43
$d_k$	-	1.533	1.534	1.534
$d_h$	1.554	1.558	1.558	1.558
$c_{11}$	1244	1226	1228	1214
$c_{12}$	118	119	121	121
$c_{13}$	24	47	57	60
$c_{33}$	1374	1312	1303	1281
$c_{44}$	468	486	496	496
$c_{66}$	563	554	553	546
$B$	466	466	470	466
$G$	541	541	541	537
$E$	1170	1170	1172	1164
$\sigma$	0.082	0.081	0.084	0.084
$H$	91.6	91.6	90.6	90.4
$s_{11}$	8.1	8.24	8.25	8.3
$s_{12}$	-0.77	-0.78	-0.8	-0.81
$s_{13}$	-0.13	-0.27	-0.33	-0.35
$s_{33}$	7.3	7.6	7.7	7.8
$s_{44}$	21.3	7.7	20.2	20.2
$s_{66}$	17.7	7.8	18.08	18.3

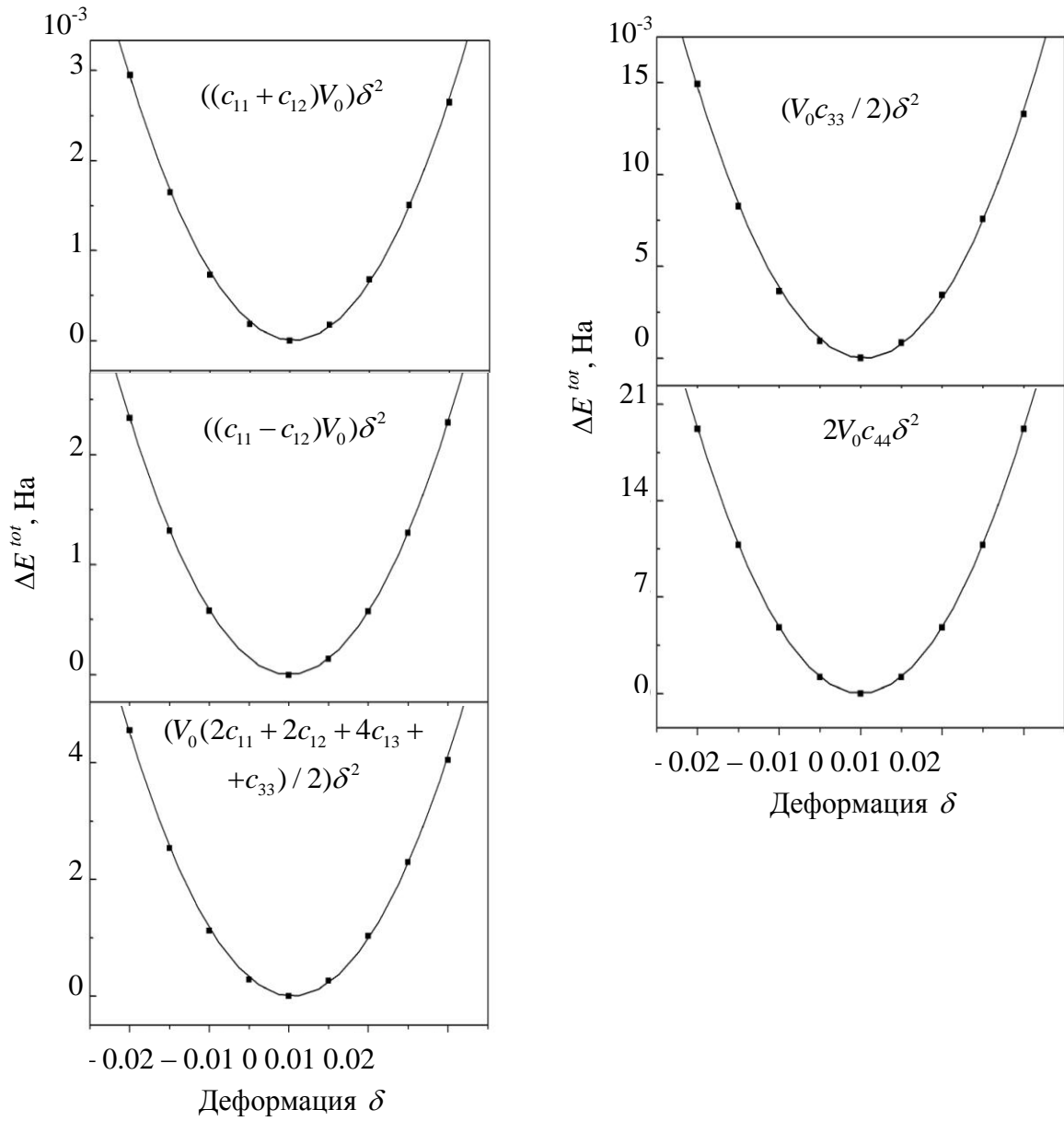


Рис. 2.2. Зависимости  $\Delta E^{tot}$  разности полной электронной энергии в ячейке с деформацией  $\delta$  и без деформации в политипе 2H.

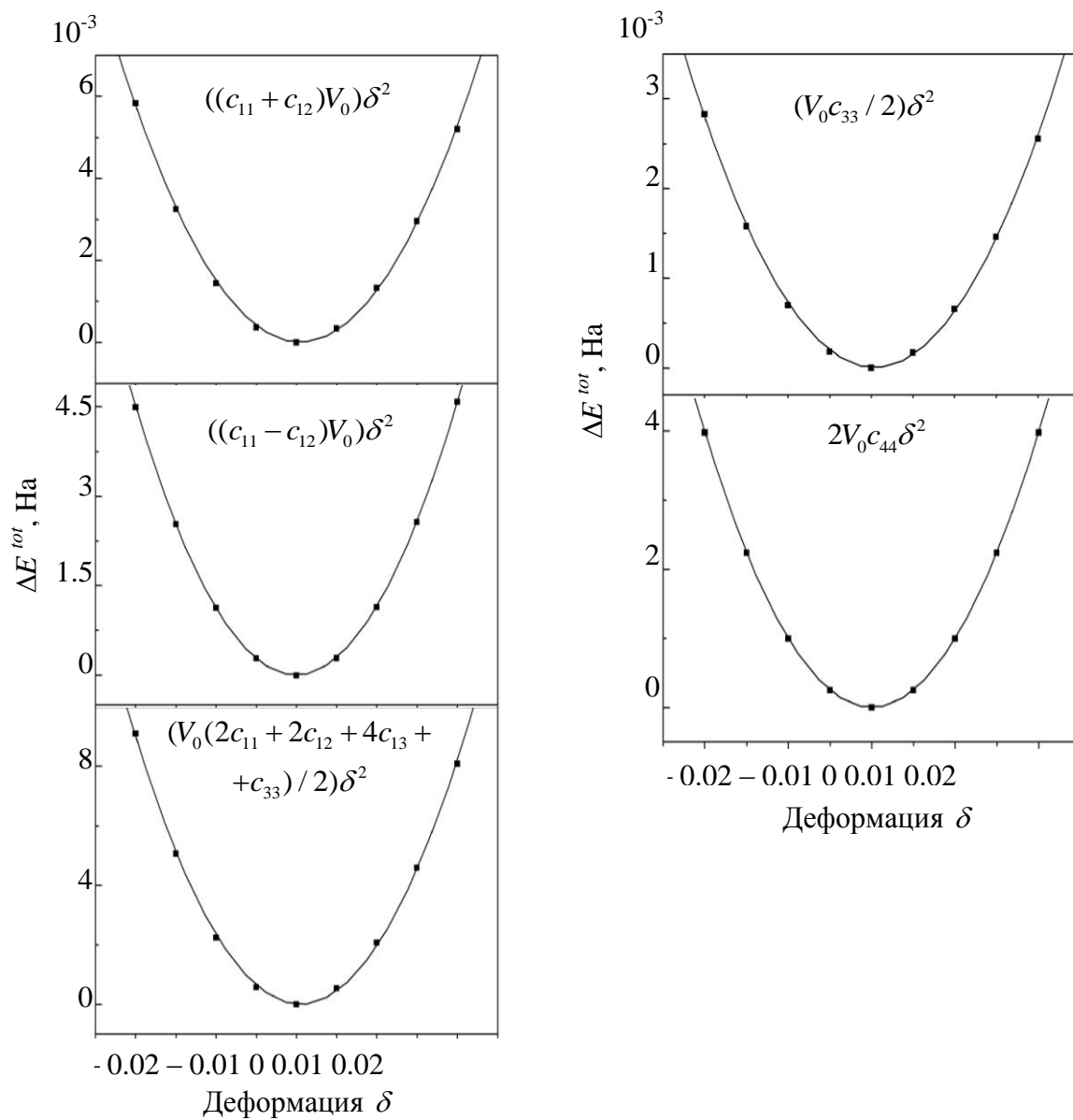


Рис. 2.3. Зависимости  $\Delta E^{\text{tot}}$  разности полной электронной энергии в ячейке с деформацией  $\delta$  и без деформации в политипе 4Н.



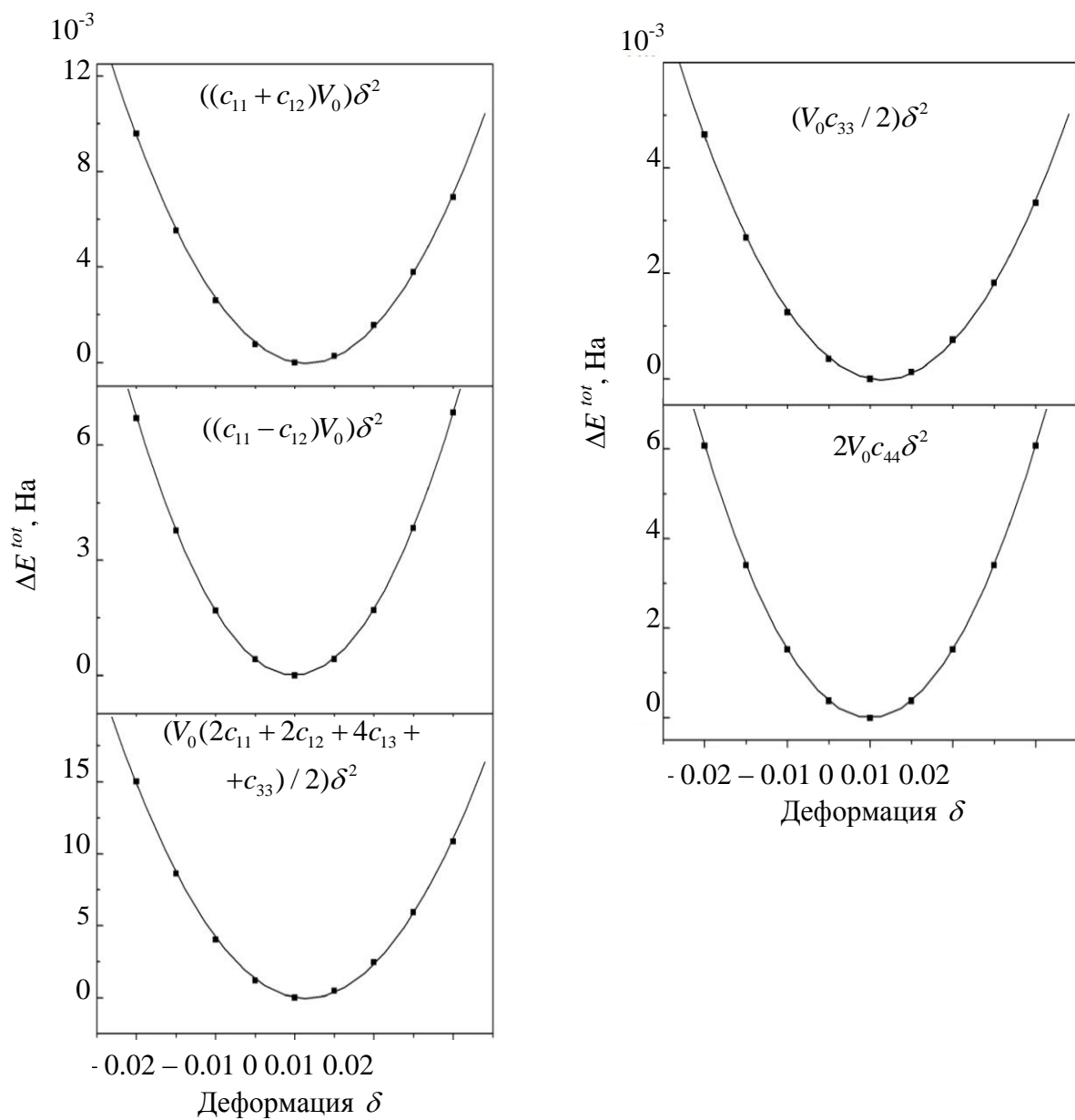


Рис. 2.4. Зависимости  $\Delta E^{tot}$  разности полной электронной энергии в ячейке с деформацией  $\delta$  и без деформации в политипе 6H.

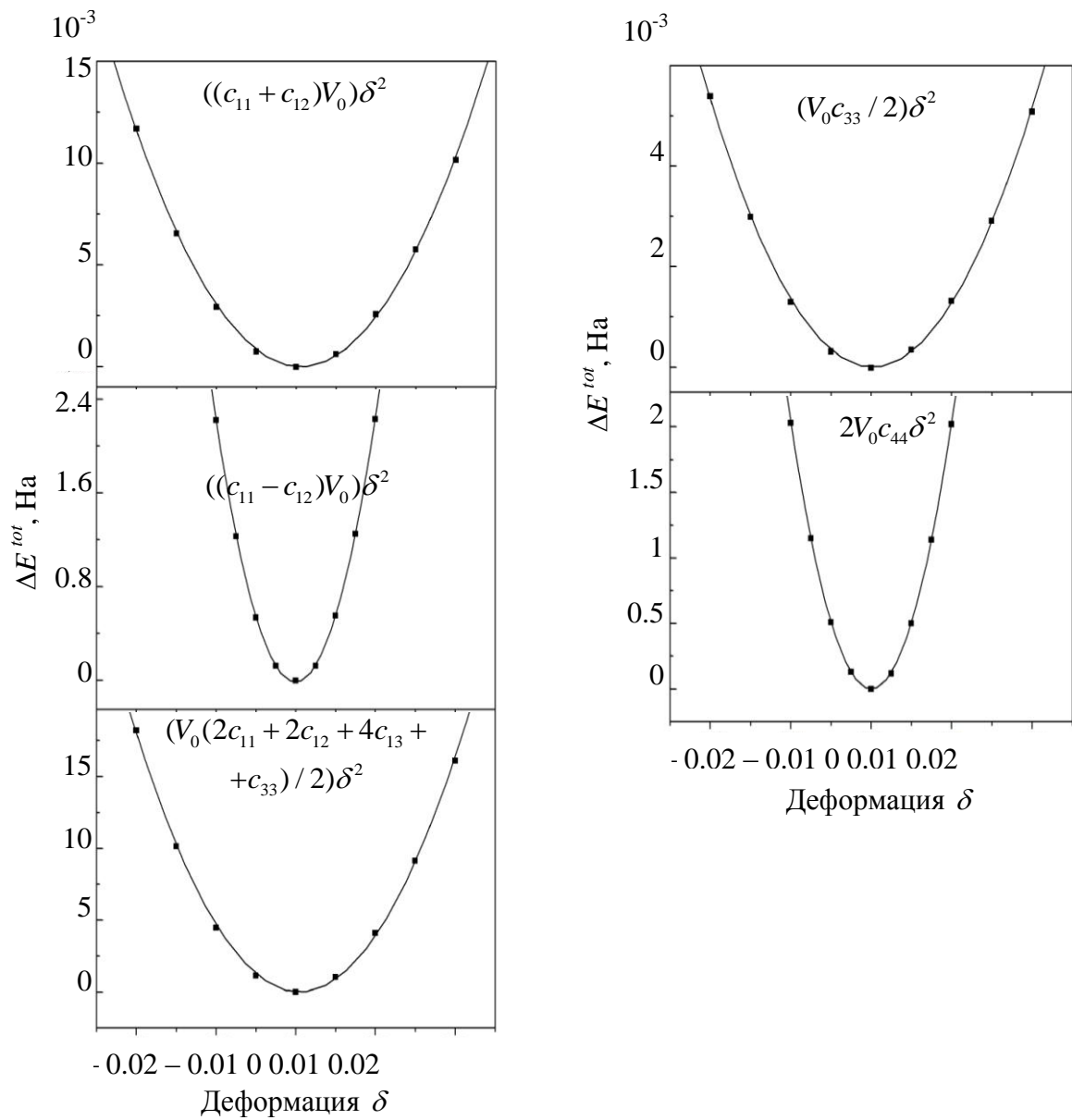


Рис. 2.5. Зависимости  $\Delta E^{tot}$  разности полной электронной энергии в ячейке с деформацией  $\delta$  и без деформации в политеипе 8Н.

Упругие константы определяют стабильность гексагональной кристаллической структуры при условии выполнения следующих требований [26]:  $c_{44} > 0$ ,  $c_{11} > |c_{12}|$  и  $(c_{11} + 2c_{12})c_{44} > 2c_{13}^2$ . Эти требования выполняются для всех политипов  $nH$ , т. е. политипы имеют механически стабильные структуры.

Упругие модули  $B$ ,  $G$  и  $E$  в изотропном приближении (уравнение (2.1)) практически одинаковы для всех политипов (Таблица 2.2) и мало отличаются от вычисленного для кубического алмаза. Поскольку для всех политипов  $G > B$ , параметром, ограничивающим их механическую прочность, является объемный модуль, т. е. объемная сжимаемость. Твердость  $H$  политипов может быть оценена, как и в [71], используя модель [76], устанавливающую корреляцию между твердостью  $H$  и упругими модулями  $B$  и  $G$ , найденными в изотропном приближении. Твердость незначительно уменьшается в ряду 2H-8H и существенно превышает значения [9], полученные в приближении [66], но заметно меньше предсказания [10].

Учтем анизотропию гексагональных политипов (уравнения (2.3)-(2.4)). Из Таблицы 2.3 видно, что линейная сжимаемость  $k_{xy}$  в базисной плоскости превышает сжимаемость  $k_z$  вдоль оси  $c$ , что согласуется с тем, что при сжатии вдоль оси  $c$  связь С-С должна сокращаться в большей степени, чем при сжатии перпендикулярно оси  $c$ . Анизотропные модули сдвига  $G_{xy}$  и  $G_z$  меньше изотропного модуля  $G$  (Таблицы 2.2 и 2.3), причем они растут с номером политипа. Однако анизотропные модули Юнга  $E_x$  и  $E_z$  больше изотропного модуля  $E$  и уменьшаются с ростом  $n$ . Анизотропная твердость  $H_z$  вдоль оси  $c$  меньше  $H_{xy}$  для всех политипов, что согласуется с ожидаемой твердостью, исходя из длин связей С-С в этих направлениях. Анизотропная твердость оказалась меньше изотропной (Таблица 2.2), но с ростом  $n$  их значения сближаются.

Таблица 2.3. Линейные сжимаемости  $k_{xy}$  ( $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ ) и  $k_z$  ( $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ ), анизотропные модули сдвига  $G_{xy}$  и  $G_z$  (ГПа),  $E_x$  и  $E_z$  (ГПа).

	$k_{xy}$	$k_z$	$G_{xy}$	$G_z$	$E_x$	$E_z$	$H_{xy}$	$H_z$
2Н	7.20	7.04	512	470	1235	1370	82.4	70.9
4Н	7.19	7.06	518	485	1214	1316	84.6	75.1
6Н	7.12	7.04	522	495	1212	1299	84.9	77.1
8Н	7.14	7.1	521	495	1205	1282	85.5	77.9

До сих пор гексагональные политипы алмаза были обнаружены в виде примесей в объеме кубического алмаза. Представляет интерес, выяснить, какому из политипов наиболее энергетически выгодно образоваться в алмазе. Вероятно, объем  $V_0/n$ , приходящийся на один атом в ячейке, должен быть близок к такому объему в кубическом алмазе. Как видно из Таблицы 2.4, по этому параметру ближе всего политип 8Н и его отличие от  $V_0/n$  в алмазе растет с уменьшением  $n$ . Полная электронная энергия  $E^{tot}/n$  на атом приближается к значению в алмазе в ряду 2Н-8Н. Важным параметром для сравнения образования политипов является их энергия когезии  $E^{cog}(nH)$ , которая определяется соотношением:

$$E^{cog}(nH) = E^{tot}(nH) - nE^C, \quad (2.6)$$

где  $E^{tot}(nH)$  – полная электронная энергия ячейки политипа  $nH$ ,  $E^C$  – полная электронная энергия изолированного атома углерода. Энергия  $E^C$  определялась как полная электронная энергия одного атома, находящегося в ячейке размерами  $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}^3$ . В случае LDA-PAW псевдопотенциала  $E^C = -146.674$  эВ. Чем больше  $|E^{cog}/n|$ , тем энергетически более выгодная структура политипа. Как видно из Таблицы 2.4,  $|E^{cog}/n|$  растет с номером  $n$  и образование политипа 2Н наименее вероятно, как и в случае политипа 2Н в SiC [81]. Политипы 6Н и 8Н наиболее близки по энергии когезии к кубическому алмазу. Вместе с тем, как отмечалось в обсуждении политипов в SiC [81], образование того или иного политипа из-за малого различия энергий когезии чувствительно к присутствию дефектов, напряжений и др. Температура Дебая  $T_D$ , найденная из уравнения

(2.5), оказалась почти одинаковой как для всех политипов, так и для кубического алмаза, для которого вычисленная  $T_D$  совпадает с измеренной [82].

Таблица 2.4. Объем ячейки  $V_0/n$  ( $\text{\AA}^3$ ), полная электронная энергия  $E^{\text{tot}}/n$  (эВ) и энергия когезии  $E^{\text{cog}}/n$  (эВ), приходящиеся на 1 атом углерода, температура Дебая  $T_D$  (К).

	$n$	$V_0/n$	$E^{\text{tot}}/n$	$E^{\text{cog}}/n$	$T_D$
2Н	4	11.175	-156.581	-9.907	2237
4Н	8	11.156	-156.597	-9.923	2245
6Н	12	11.151	-156.600	-9.926	2250
8Н	16	11.148	-156.601	-9.927	2239
Алмаз	2	11.144	-156.604	-9.930	2250

## 2.4. Динамика решетки и несоразмерность структур гексагональных фаз алмаза [79,83,84]

### 2.4.1. Классификация колебаний в центре зоны Бриллюэна

Сначала обсудим фононы в центре зоны Бриллюэна. Структуры политипов  $n$ Н принадлежат к пространственной группе  $D_{6h}^4$  [64], а структура 3С к  $D_{3d}^5$  [23]. Атомы углерода в политипах занимают позицию  $C_{3v}$  [64], что позволяет найти колебательные представления  $\Gamma$  политипов, используя метод позиционной симметрии [85]:

$$\Gamma = 1/2n(A_{1g} + B_{1g} + E_{1g} + E_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}).$$

Колебания  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$  активны в КРС, а  $A_{2u}$  и  $E_{1u}$  в ИК поглощении. Три колебания  $A_{2u} + E_{1u}$  относятся к акустическим. Следовательно, в политипе 2Н ( $n=2$ ) отсутствуют ИК-активные колебания. В случае структуры 3С ( $n=3$ ):

$$\Gamma = 3(A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u).$$

По сравнению с колебательным представлением кубического алмаза, содержащим лишь колебания  $F_{2g} + F_{1u}$  в двухатомной ячейке [86], число колебаний в политипах увеличивается в  $n$  раз. Акустическое колебание  $F_{1u}$  в алмазе испытывает большую дисперсию в зоне Бриллюэна, простирающуюся до  $\sim$

1200 см<sup>-1</sup>. В спектрах политипов из-за сложения зон вдоль гексагональной оси на месте акустической ветви  $F_{1u}$  образуются моды, часть которых становятся оптическими. Полное колебательное представление  $\Gamma_1$  этих мод находится из корреляции типов симметрии:

$$\Gamma_1 = p_1(A_{1g} + B_{1g} + E_{1g} + E_{2g}) + p_2(A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}),$$

где  $p_1 = 0, 1, 1, 2$  и  $p_2 = 1, 1, 2, 2$  для политипов 2Н, 4Н, 6Н и 8Н, соответственно. Оптическая ветвь  $F_{2g}$  алмаза также расщепляется на несколько колебаний в политипах:

$$\Gamma_2(nH) = m_1(A_{1g} + B_{1g} + E_{1g} + E_{2g}) + m_2(A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}),$$

где  $m_1 = 1, 1, 1, 2$  и  $m_2 = 0, 1, 1, 2$  для политипов 2Н, 4Н, 6Н и 8Н, соответственно.

#### **2.4.2. Дисперсия фононов**

На Рис. 2.6 приведены фононные дисперсионные кривые исследованных политипов в симметричных направлениях гексагональной зоны Бриллюэна. В зависимости от политипа изменяется не только число дисперсионных ветвей из-за различного числа атомов в ячейке, но и проявляется эффект сложения зон в направлении гексагональной оси  $\Gamma$ -А.

Как видно на Рис. 2.6, в центре зоны Бриллюэна (в точке  $\Gamma$ ) частоты оптических колебаний представления  $\Gamma_2$ , генетически связанных с оптической модой алмаза, близки между собой. Мы рассмотрим более детально лишь отнесение колебаний для представлений  $\Gamma_1$ , частоты которых разнесены достаточно, чтобы их различить и в эксперименте. Отнесение однозначно лишь для колебаний политипа 2Н и структуры 3С (Таблица 2.5). Основания для отнесения колебаний в других политипах обсудим позже.

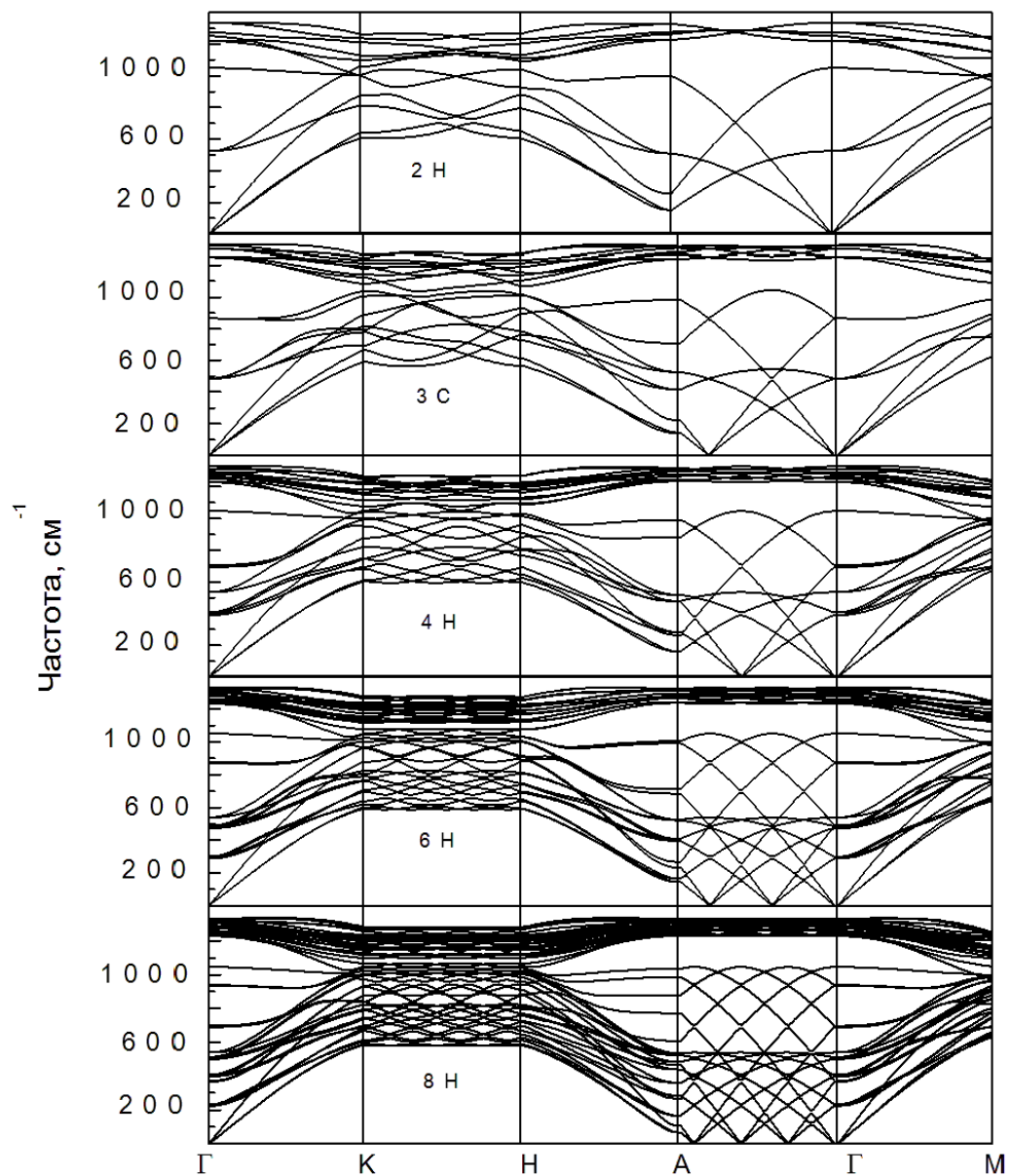


Рис. 2.6. Дисперсии фононов вдоль симметричных направлений гексагональной зоны Бриллюэна в политипах 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н.

Таблица 2.5. Частоты оптических колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ), генетически связанных с акустическими ветвями кубического алмаза, и их отнесение по типам симметрии в поли типах.

2H		3C		4H		6H		8H	
524	$E_{2u}$	485	$E_u$	389	$E_{2u}$	287	$E_{2u}$	224	$E_{2u}$
1049	$B_{2u}$	485	$E_g$	408	$E_{2g}$	299	$E_{2g}$	231	$E_{2g}$
		864	$A_{2u}$	534	$E_{1g}$	472	$E_{2u}$	367	$B_{2u}$
		864	$A_{1g}$	693	$B_{2u}$	483	$B_{2u}$	371	$B_{1g}$
				704	$B_{1g}$	486	$E_{1u}$	398	$E_{1u}$
				1046	$A_{1g}$	491	$B_{1g}$	408	$E_{1g}$
						538	$E_{1g}$	501	$E_{2u}$
						869	$B_{2u}$	512	$E_{2g}$
						875	$A_{2u}$	540	$E_{1g}$
						1050	$A_{1g}$	690	$A_{2u}$
								697	$A_{1g}$
								937	$B_{2u}$
								940	$B_{1g}$
								1046	$A_{1g}$

Формы колебаний в политепе 2H показаны на Рис.2.7: в невырожденных колебаниях атомы смещаются вдоль оси  $z$ , а в вырожденных в плоскости  $xu$ .

### 2.4.3. Одномерная несоразмерная модуляция в политепах

Особенностью дисперсии фононов в направлении гексагональной оси Г-А политепов 3C, 4H, 6H и 8H (Рис. 2.6) является обращение частоты фононов в



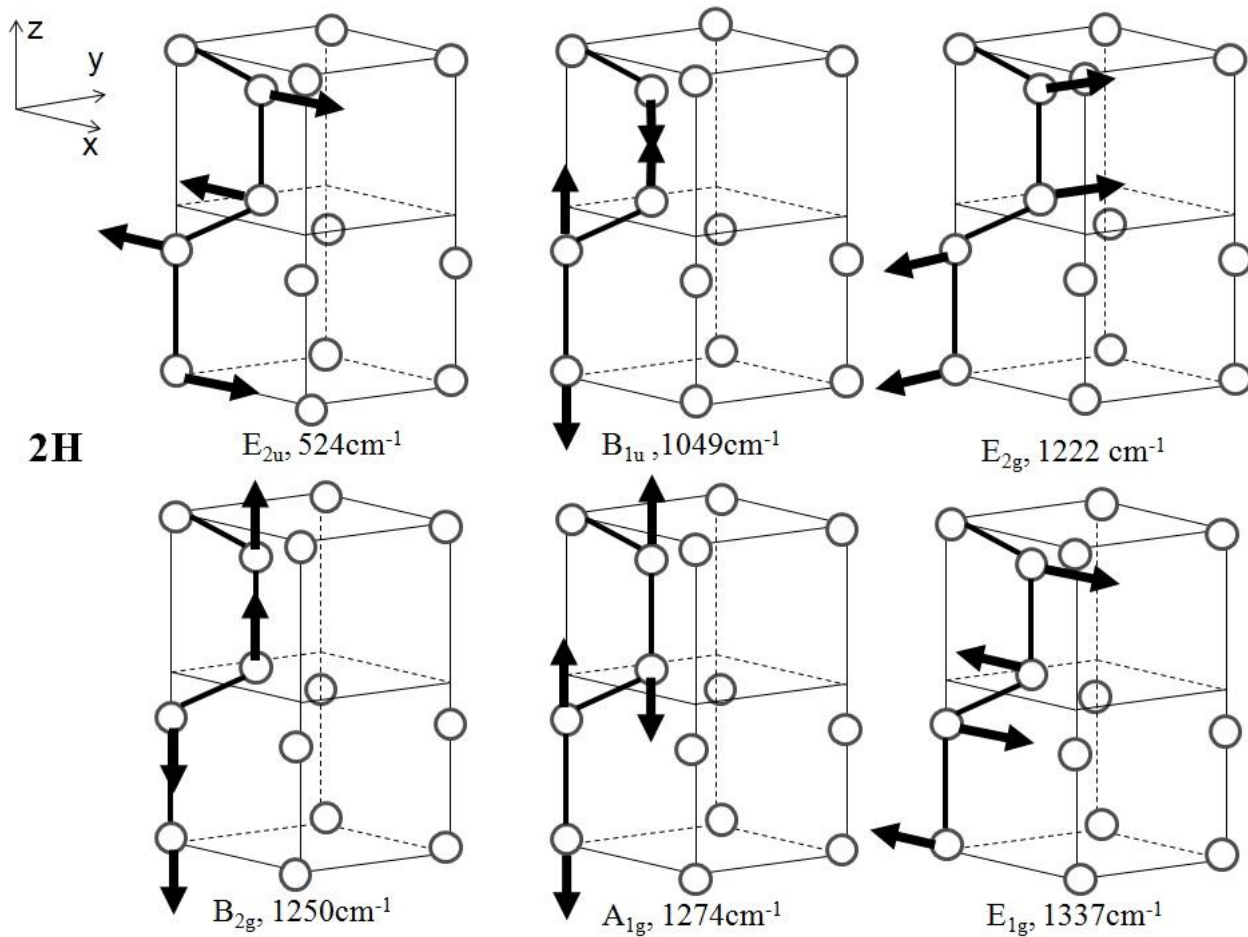


Рис. 2.7. Форма колебаний для политипа 2H

ноль не только в центре зоны Бриллюэна, но и при волновых векторах  $q_{0i}$  внутри зоны (Таблица 2.6). Появление нулевых частот внутри зоны Бриллюэна обычно относят к появлению несоизмерности в структуре кристалла, к его фазовой нестабильности [87]. Мы нашли, что волновые вектора  $q_{0i}$  связаны с расстоянием  $d_{l-l}$  между соответствующими атомами соседних бислоев в политипах следующим образом ( $d_{l-l} \approx 2.5 \text{ \AA}$ ):

$$q_{0i} = \frac{m d_{l-l}}{c_{nH}},$$

где  $m = 1, 2, \dots$  и максимальное значение  $m_{\max}$  ограничено условием, что  $m_{\max} \leq \text{int}(c_{nH}/2d_{l-l})$ . Несоразмерность структуры характеризуется появлением модуляции в кристалле, параметр  $d_{0i}$  которой определяется волновыми векторами  $q_{0i}$ . Если волновые вектора  $q_{0i}$  выражаются в единицах  $\pi/c_{nH}$ , параметр одномерной модуляции  $d_{0i}$  в политипах определяется соотношением:

$$d_{0i} = 2 \frac{c_{nH}}{q_{0i}}.$$

Так как вектора  $q_{0i} \leq 0.5$  (Таблица 2.6), параметры модуляции  $d_{0i}$  превышают параметр решетки  $c_{nH}$  в политипах и они не кратны основным трансляциям кристалла. В политипах 6Н и 8Н количество векторов  $q_{0i}$  составляет 2 и 3 (Таблица 2.6), соответственно, и нетрудно видеть, что два вектора  $q_{0i}$  в 6Н, как и три вектора  $q_{0i}$  в 8Н, кратны между собой. Возникновение кратных волновых векторов можно объяснить тем, что модуляционная волна может быть представлена в виде Фурье-разложения  $\sum_m a_m e^{imq_{0i}}$  и кратные компоненты являются членами этого разложения с  $m > 1$ .

Таблица 2.6. Волновые вектора  $q_{0i}$  (в единицах  $\pi/c_{\text{нН}}$ ,  $c_{\text{нН}}$  – параметр ячейки политапа нН вдоль гексагональной оси), соответствующие нулевым частотам фононов вдоль направления  $\Gamma$ -А, и параметры  $d_{0i}$  несо-  
размерной модуляции.

	3С	4Н	6Н	8Н
$q_{0i}$	0.408	0.303	0.2026 0.4052	0.1524 0.3048 0.4573
$c_{\text{нН}}, \text{\AA}$	6.141	8.246	12.341	16.439
$d_{0i}, \text{\AA}$	30.103	54.429	121.826 60.913	215.735 107.867 53.934

#### 2.4.4. Взаимодействие между бислоями в политипах

Предполагается [88], что несоизмерность структуры может возникать из-за конкурирующих взаимодействий между атомами, в частности, из-за разного знака силовых констант взаимодействия бислоя с соседним и последующим бислоем в политипах нН. Взаимодействие между бислоями может быть оценено с помощью модели Изинга ANNI [25,89], позволяющей найти энергии взаимодействия  $J_j$  между  $i$ -ым бислоем и  $j$ -ыми соседними бислоями. Электронная энергия  $E$ , приходящаяся на один бислой политапа, может быть представлена [89] как

$$E = \frac{E^{\text{tot}}(\text{нН})}{n} = E_0 - E_{\text{int}} = E_0 - \frac{1}{n} \sum \sum J_j \sigma_i \sigma_{i+j},$$

$E^{\text{tot}}(\text{нН})$  – вычисленная из первых принципов полная электронная энергия ячейки политапа нН,  $E_0$  – энергия бислоя без учета взаимодействия между бислоями,  $E_{\text{int}}$  – суммарная энергия взаимодействия между бислоями,  $\sigma_i$  – псевдоспин

$i$ -ого бислоя, принимающий значения  $+1$  или  $-1$  в зависимости от расположения соседних бислоев. Тогда энергии взаимодействия  $E_{int}$  в политапах являются следующей комбинацией  $J_j$ :

$$E_{int}(3C)=J_1 + J_2 + J_3, E_{int}(2H)=- J_1+J_2 - J_3,$$

$$E_{int}(4H)=- J_2, E_{int}(6H)=1/3J_1 - 1/3J_2 - J_3.$$

Учитывая, что

$$E^{tot}(3C)/3 - E^{tot}(nH)/n= E_{int}(2H) - E_{int}(3C),$$

получим три уравнения, решение которых дает:  $J_1=25.1$  (25.6) мэВ,  $J_2= - 3.3$  ( $- 3.4$ ) мэВ,  $J_3= - 0.23$  ( $- 0.35$ ) мэВ (в скобках оценки из [25]). Таким образом, разные знаки энергий взаимодействия  $J_j$  могут обусловить конкурирующие взаимодействия между бислоями и стать причиной возникновения несоответствия структур в политапах алмаза.

#### **2.4.5. Схема расширенных зон дисперсии в политапах**

Дисперсионные кривые в приведенных зонах политапов в направлении  $\Gamma$ -А (Рис. 2.6), которые являются результатом сложения колебательных зон кубического алмаза, могут быть представлены в схеме расширенных зон [90]. Более подробно рассмотрим лишь колебания, генетически связанные с акустической ветвью  $F_{1u}$  алмаза. Поскольку в ячейке политапа 2Н два бислоя, сложение дисперсии  $F_{1u}$  алмаза происходит два раза, в 3С – три раза и т. д. Поэтому в схеме расширенных зон дисперсия 2Н состоит из двух зон  $\pi/c_{2H}$ , 3С – трех зон  $\pi/c_{3C}$  и т. д., т.е. размер расширенной зоны политапа  $nH$  равен  $n*\pi/c_{nH}$ . Поскольку  $c_{nH}/n$  определяет расстояние между плоскостями бислоев ( $\sim 2.05 \text{ \AA}$ ), которое практически одинаково во всех политапах, размер расширенной зоны почти одинаковый во всех политапах (Рис.2.8).

При построении расширенных зон политапов учитывалось, что каждая четная зона строится в обратной последовательности по волновому вектору. Например, во второй зоне расширенной схемы дисперсии 2Н волновой вектор в точке  $\pi/c_{2H}$  соответствует волновому вектору в точке А приведенной зоны на Рис. 2.6, а в точке  $2\pi/c_{2H}$  точке  $\Gamma$  приведенной зоны. Когда волновые векторы

расширенной зоны кратны  $\pi/c_{\text{нН}}$ , в дисперсии расширенной зоны возникают энергетические щели (Рис.2.8), которые обычно относят за счет взаимодействия мод  $s\pi/c_{\text{нН}}$  и  $-s\pi/c_{\text{нН}}$  ( $s = 1, 2, \dots$  и  $s \leq n/2$ ) [90].

В расширенных зонах (Рис.2.8) частоты с волновыми векторами, кратными  $2\pi/c_{\text{нН}}$ , соответствуют частотам центра зоны Бриллюэна в приведенных зонах политипов, а также частотам фононов кубического алмаза с волновыми векторами  $s/n$  (Таблица 2.7). Вычисленные частоты фононов в центре приведенных зон политипов представлены на Рис. 2.9, где они сопоставлены с вычисленной из первых принципов и экспериментальной [55] дисперсией акустических фононов кубического алмаза в направлении [111].

Таблица 2.7. Волновые вектора фононов в кубическом алмазе вдоль направления  $\Gamma$ -L, попадающие в центр зоны Бриллюэна политипов за счет сложения зон.

Поли-тип	Точки зоны Бриллюэна	$\Gamma_1$ (оптические моды)
2Н	0.5	$B_{2u} + E_{2u}$
3С	1/3	$A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$
4Н	1/4	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	0.5	$A_{1g} + E_{1g}$
6Н	1/6	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	1/3	$A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$
	0.5	$A_{1g} + E_{1g}$
8Н	1/8	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	1/4	$A_{1g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{1u}$
	3/8	$B_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{2u}$
	0.5	$A_{1g} + E_{1g}$

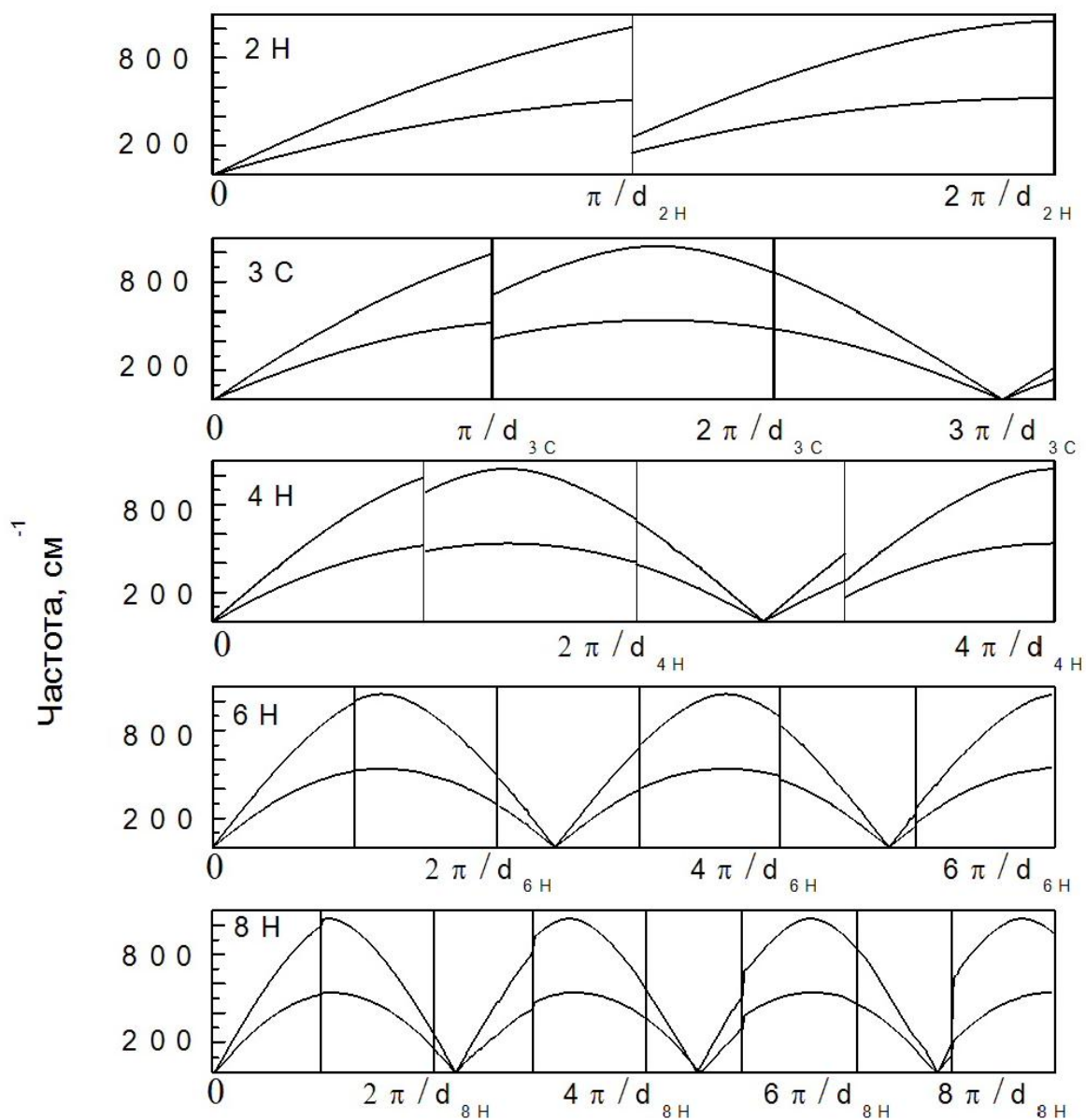


Рис. 2.8. Дисперсия акустических фононов в направлении  $\Gamma$ -А в политипах 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н, представленная в схеме расширенных зон.

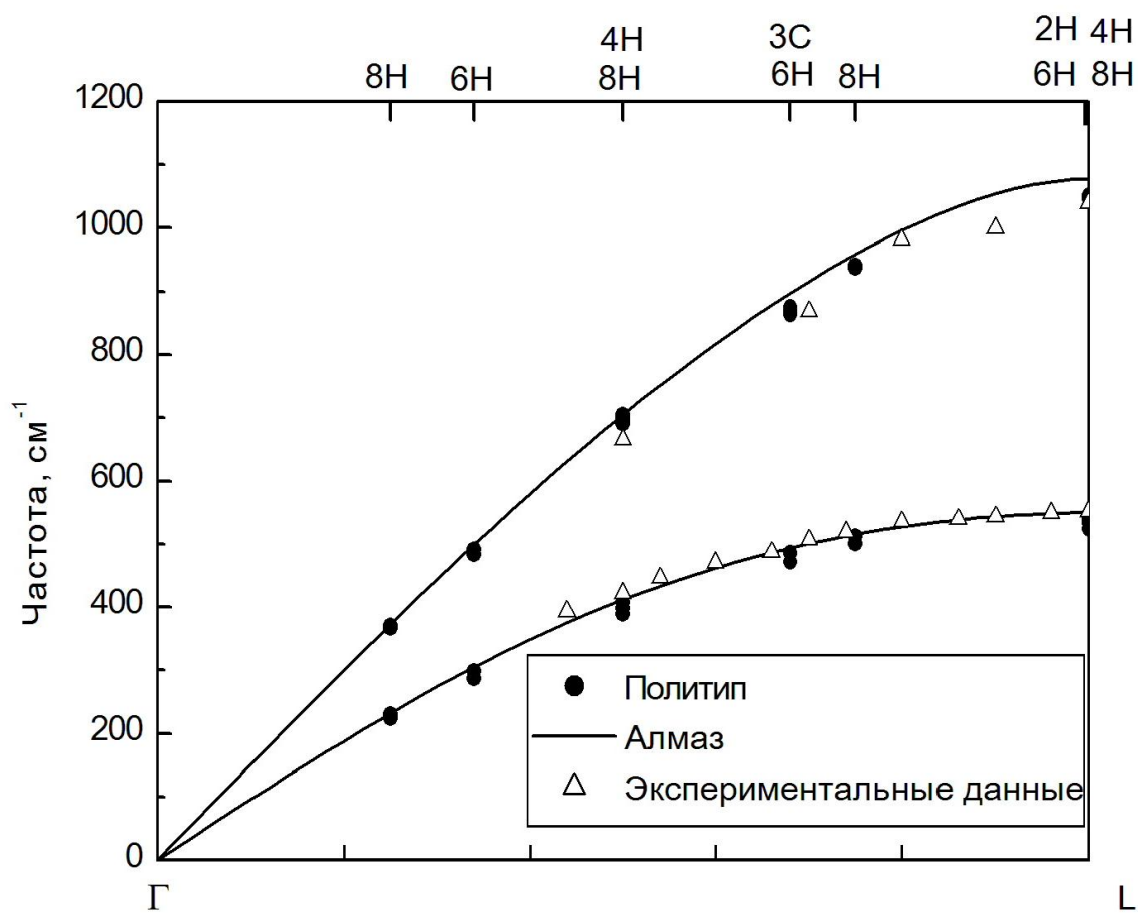


Рис. 2.9. Сравнение экспериментальной дисперсии акустических фононов в направлении  $\Gamma$ -L кубического алмаза с вычисленной из первых принципов (сплошные кривые) и с ожидаемыми оптическими частотами в центре зоны Бриллюэна в политипах 2H, 3C, 4H, 6H и 8H.

При определении симметрии колебаний в центре приведенной зоны, генетически связанных с колебанием  $F_{1u}$  алмаза, мы воспользовались тем, что в несоизмерных структурах фононные ветви, частота которых обращается в ноль в точках  $q_{0i}$ , преобразуются по антисимметричному представлению [88]. Например, в политипе 4Н частоты 389 и 693  $\text{см}^{-1}$  принадлежат к фононным ветвям в приведенной зоне (Рис. 2.6), частоты которых обращаются в ноль при  $q_{0i} = 0.303$ . Учитывая состав колебательного представления  $\Gamma_1(4Н)$  и вырождение колебаний, дважды вырожденное колебание 389  $\text{см}^{-1}$  должно быть отнесено к симметрии  $E_{2u}$ , а тогда невырожденное колебание 693  $\text{см}^{-1}$  к  $B_{2u}$ .

#### ***2.4.6. Плотность колебательных состояний в политипах***

Суммарная плотность колебательных состояний (DOS) кубического алмаза вычислялась из первых принципов ранее [91,92]. Отнесение максимумов в алмазе к вкладу определенных мод нами выполнено и показано на Рис.2.10. Моды  $TA_1$ ,  $TO_2$  и  $LO$  имеют двухпиковую структуру модовой DOS и поэтому в суммарной DOS алмаза проявляются в виде двух максимумов. Мода  $LA$  имеет сравнительно узкий максимум вблизи 985  $\text{см}^{-1}$ . На Рис.2.10 также показаны разности  $\Delta n$  плотностей политипов nН и алмаза, из которых следует, что узкий максимум  $LA$  алмаза отсутствует в DOS политипов, поскольку дисперсия  $LA$  моды в политипах находится в области ниже 900  $\text{см}^{-1}$  (Рис. 2.6). Вместо этой моды в DOS политипов появляется максимум вблизи 1020  $\text{см}^{-1}$ , обусловленный вкладом оптических мод. В области поперечных акустических, а также оптических мод видны некоторые особенности в DOS политипов, связанные с изменением дисперсии акустических мод и увеличением ширины максимумов оптических мод в DOS.



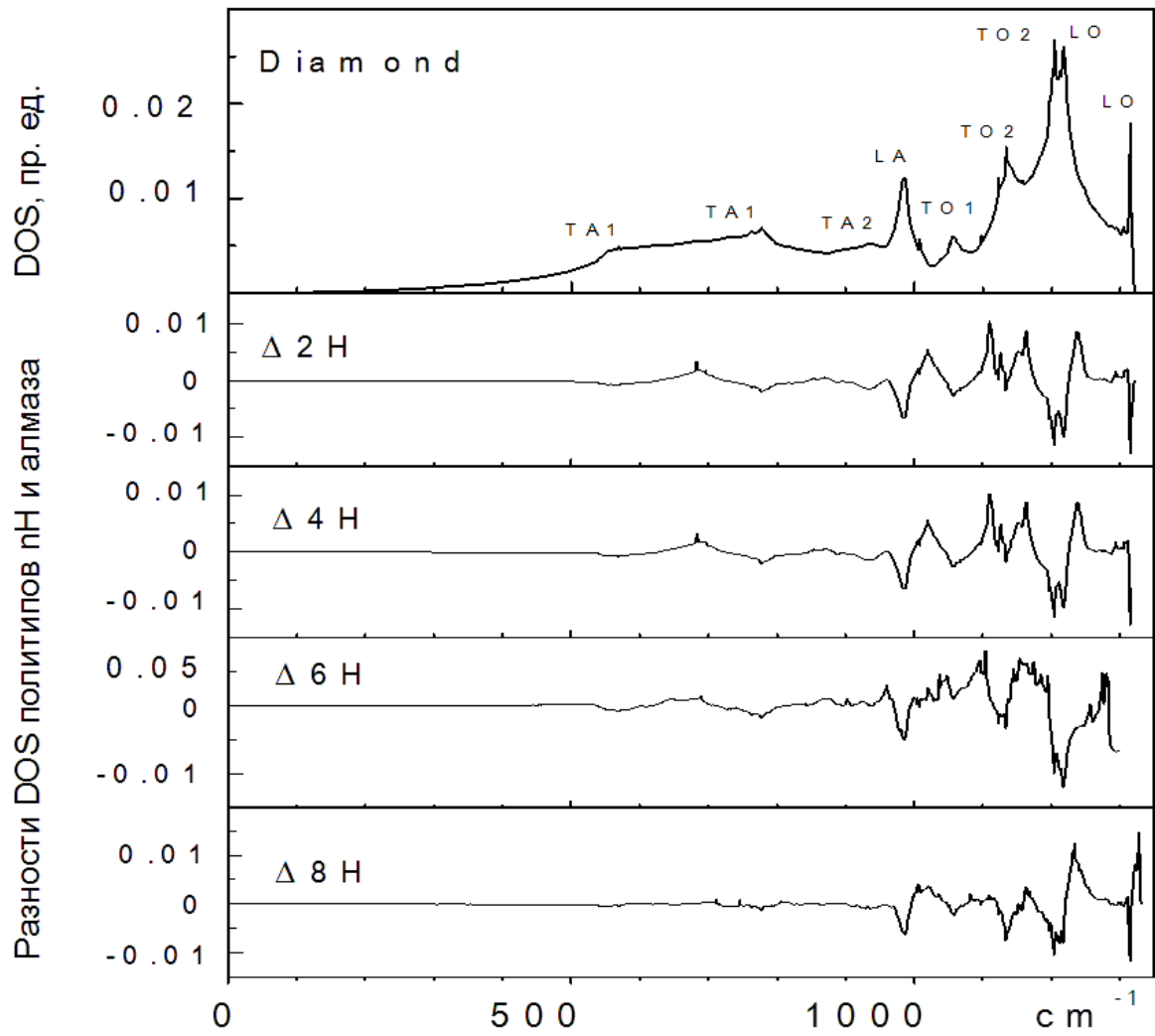


Рис. 2.10. Плотность фоннных состояний кубического алмаза (верхний рисунок) и разности  $\Delta nH$  плотности фоннных состояний политипов nH и кубического алмаза.

## 2.5. Выводы

1. Для гексагональных политипов алмаза 2Н-8Н получены оптимизированные параметры ячеек всех политипов в согласии с экспериментальными данными. Показано, что в политипе 2Н существуют 2 типа различных по длине связей С-С, а в остальных политипах 3 типа связей, причем связи С-С вдоль гексагональной оси, как самые длинные, определяют максимальную твердость политипов.

2. Вычислены упругие константы политипов, на основании которых оценены объемные модули и твердости в изотропном и анизотропном приближении. Показано, что различие анизотропной линейной сжимаемости, как и твердости, вдоль и перпендикулярно гексагональной оси может быть объяснено особенностями структуры политипов. Анизотропные твердости увеличиваются в ряду 2Н-8Н и приближаются к твердости кубического алмаза. Исследование анизотропных упругих модулей и твердости гексагональных политипов показало, что широко применяемое изотропное приближение дает результаты, не согласующиеся со структурой политипов.

3. Дана классификация центрозонных колебаний в гексагональных политипах алмаза 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н, а также вычислены их дисперсии вдоль симметричных направлений в зоне Бриллюэна и плотности колебательных состояний в приближении DFT. Обнаружено, что вдоль направления Г-А, соответствующего гексагональной оси политипов, некоторые частоты фононов обращаются в нуль не только, когда волновой вектор фонона равен нулю, но и при неравенстве нулю. Предположено, что это связано с одномерной несоразмерностью структуры политипов вдоль гексагональной оси. Определены параметры одномерной несоразмерности в каждом из политипов.

4. Проведена оценка взаимодействия между бислоями в структуре политипов и найдено, что возможной причиной возникновения несоразмерности могут быть конкурирующие взаимодействия между бислоями.

5. Используя расчетные дисперсии фононов, построены их дисперсии в схеме расширенных зон Бриллюэна, что способствовало отнесению по типам симметрии центрозонных колебаний в политипах. Показано, что вычисленные частоты в центре зоны политипов позволяют восстановить дисперсию акустических фононов кубического алмаза.

6. Сопоставление плотностей колебательных состояний политипов и алмаза выявило различие между ними, в частности исчезновение в политипах полосы, соответствующей LA максимуму в алмазе, и появление дополнительных полос.

# ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА И ДИМЕРОВ БОРА НА СТРУКТУРНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА

## 3.1. Введение

Примеси и дефекты, даже при малых концентрациях, играют важную роль в физических свойствах алмаза. Атом азота является простейшей и доминирующей примесью в большинстве природных алмазов, причем в основном в позиции замещения атома углерода при концентрациях  $< 10^{21}$  атомов/см<sup>3</sup> (алмаз типа Ib). Азот в позиции замещения является донорной примесью в алмазе с энергией ионизации  $\sim 1.7$  эВ. Экспериментально [36] и теоретически [43] было установлено, что при замещении углерода азотом одна из четырех связей N-C удлиняется, обуславливая локальную симметрию  $C_{3v}$  для примесного атома азота. Причиной асимметричности позиции азота может быть как нестабильность Яна-Теллера [36], так и эффекты локальной химической связи [42].

Упругие константы дают важную информацию о механических и физических свойствах материала, таких как объемный модуль  $B$ , модуль сдвига  $G$ , модуль Юнга  $E$ , коэффициент Пуассона  $\sigma$ , сжимаемость, степень упругой анизотропии, скорости упругих волн  $v$ , эластичность, твердость  $H$  и др. Упругие константы могут быть определены экспериментально, исследуя распространение ультразвуковых волн, спектры Мандельштама-Бриллюэна, спектры рассеяния нейтронов и др. Независимым источником определения упругих констант являются первопринципные вычисления, особенно в случае сложности изготовления образцов контролируемого состава.

Изучение примеси в кристаллах проводилось тремя методами: метод, основанный на вычислении функции Грина [42], метод суперячейки [43] и метод кластера [93]. Преимущество метода функции Грина в том, что можно рассматривать изолированный примесной атом в кристалле, но при увеличении размера

дефекта вычисления сильно усложняются. Поэтому, при применении данного подхода к изучению примеси в кристалле приходится пренебрегать релаксацией кристалла. Метод функции Грина, в основном, заменяют расчетом, в котором дефект находится либо в суперчейке, либо в кластере. В методе суперчейки волновая функция приближается набором плоских волн и его недостатком является возможное взаимодействие дефектов в соседних суперчейках. Поэтому даже для 64-атомных суперчоек возникают погрешности при расчете ширины энергетической щели. В приближении кластера волновая функция приближается локализованными орбиталями (например, Гауссианами) и дефект находится внутри кластера размером около 100 атомов. Этот метод имеет тот недостаток, что дефекты взаимодействуют с атомами поверхности и поэтому свойства дефекта в кластере сильно зависят от размера кластера. Мы использовали в своих расчетах метод суперчейки.

Упругие свойства алмаза без примеси исследовались неоднократно экспериментально [44–47] и первопринципными расчетами [11–13,48]. В этих исследованиях модули упругости алмаза анализировались в приближении изотропной модели, которая не способна, в частности, объяснить анизотропию твердости алмаза [14], а также анизотропию модулей упругости. Влияние примесей в алмазе, в том числе и азота, на упругие свойства практически не исследовалось.

Еще одной распространенной примесью в алмазе является бор. Алмаз может быть легирован атомами бора в позиции замещения атомов углерода, создавая акцепторный уровень с энергией активации 0.37 эВ [35]. С увеличением концентрации бора выше  $10^{20}$ - $10^{21}$  см<sup>-3</sup> легированный алмаз становится металлом и сверхпроводником при низких температурах. Было обнаружено [39], что значительная часть атомов бора не является акцептором. Эксперименты показали [38], что сильно легированный алмаз может содержать димеры бора. Обнаружение нелинейной зависимости содержания бора в алмазе от его кон-

центрации в газовой фазе в процессе роста алмаза косвенно также подтверждало образование В-димеров в алмазе [37,40,41].

Первопринципные исследования стабильности различных кластеров бора в алмазе показали, что образование В-димеров является энергетически выгоднее, чем образование более крупных кластеров бора [38,40]. В-димеры создают глубокие локальные состояния в энергетической щели алмаза, которые электрически неактивны.

Фононный спектр алмаза с В-димерами ранее вычислялся, используя комбинацию расчетов из первых принципов и метода валентно-силового поля [38,49], а также полностью первопринципный расчет плотности фононных состояний только в центре зоны Бриллюэна [40]. Анализ собственных векторов фононов в центре зоны Бриллюэна ячеек  $B_2C_{52}$  и  $B_2C_{62}$  обнаружил несколько особенностей в плотности фононных состояний, которые могли быть связаны с В-димерами [40].

В данной работе, используя теорию функционала плотности, найдены структурные параметры и вычислены упругие константы, модули упругости, анизотропия упругих свойств и твердости, а также скорости продольных и поперечных упругих волн в различных направлениях азотсодержащего алмаза и сопоставлены с данными для алмаза без примеси. Для алмаза с димерами атомов бора вычислена структура и плотность фононных состояний во всей зоне Бриллюэна из первых принципов, уделено особенное внимание не только полной плотности фононных состояний, но и парциальной фононной плотности атомов В-димера, а также атомов углерода на различных расстояниях от димера.

## **3.2. Методика вычислений**

### **3.2.1. Упругие свойства**

Для вычисления упругих констант  $c_{ij}$  применялся метод малых деформаций  $e_i$  к равновесной структуре с объемом примитивной ячейки  $V_0$ , которые

приводили к изменению полной энергии электронов на величину упругой энергии

$$\Delta E = \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j}^6 c_{ij} e_i e_j. \quad (3.1)$$

Вектор деформаций  $e_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) связан с компонентами тензора деформаций  $\varepsilon$  [94]:  $e_1 = \varepsilon_{xx}$ ,  $e_2 = \varepsilon_{yy}$ ,  $e_3 = \varepsilon_{zz}$ ,  $e_4 = \frac{(\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz})}{2\varepsilon_{xx}}$ ,  $e_5 = \frac{(\varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz})}{2}$ ,  $e_6 = \frac{(\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx})}{2}$ . Тензор  $\varepsilon$  приводит к изменению примитивных векторов решетки равновесного кристалла:  $\vec{a}' = \vec{a}(I + \varepsilon)$ .

Кубический кристалл алмаза, в отличие от гексагональных кристаллов (п.2.2.2), имеет лишь три независимые упругие константы жесткости:  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  [94]. По определению объемный модуль  $B$  кубического кристалла равен

$$B = V_0 \frac{d^2 E^{tot}}{dV^2} \quad (3.2)$$

и  $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ . Вторая производная  $E^{tot}$  в уравнении (3.2) находится из вычисленной зависимости  $E^{tot}(V)$  при изменении членов диагональной матрицы  $\varepsilon$  в диапазоне от  $-0.02$  до  $0.02$ , то есть, параметра кубической решетки от  $0.98a$  до  $1.02a$ . Тогда

$$c_{11} + 2c_{12} = 3V_0 \frac{d^2 E^{tot}}{dV^2}. \quad (3.3)$$

Разность компонент  $c_{11} - c_{12}$  может быть определена из зависимости  $\Delta E(\delta)$ , равной разности  $E^{tot}(\delta)$  и  $E^{tot}(\delta = 0)$  прикладывая тетрагональную деформацию  $\delta$  в диапазоне от  $-0.02$  до  $0.02$  к кристаллу с сохранением объема ячейки:

$$\vec{a}'_1 = \{a(1 + \delta), 0, 0\}, \quad \vec{a}'_2 = \{0, a(1 - \delta), 0\}, \quad \vec{a}'_3 = \left\{ 0, 0, a \frac{(1 + \delta^2)}{(1 - \delta^2)} \right\}.$$

Приближая  $\Delta E(\delta)$  параболой с коэффициентами  $B_0$ ,  $B_1$  и  $B_2$ , и учитывая, что при малых деформациях  $B_2 \gg B_0, B_1$ , имеем:

$$B_2 \delta^2 = (c_{11} - c_{12})V_0 \delta^2 \text{ или } c_{11} - c_{12} = \frac{B_2}{V_0}. \quad (3.4)$$

Определение константы  $c_{44}$  возможно из вычислений зависимости  $\Delta E(\delta)$  при моноклинной деформации с сохранением объема:

$$\vec{a}'_1 = \left\{ a, \frac{a\delta}{2}, 0 \right\}, \vec{a}'_2 = \left\{ \frac{a\delta}{2}, a, 0 \right\}, \vec{a}'_3 = \left\{ 0, 0, a \left( 1 + \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \right) \right\}.$$

Тогда:

$$c_{44} = 2 \frac{B_2}{V_0}. \quad (3.5)$$

Константы упругой податливости  $s_{ij}$  связаны с упругими константами жесткости  $c_{ij}$  в кубическом кристалле соотношениями [94]:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{s_0}, \quad s_{12} = -\frac{c_{12}}{s_0}, \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}, \quad s_0 = (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12}). \quad (3.6)$$

В приближении изотропной среды [95]:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2},$$

$$G_V = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{2},$$

$$G_R = 5 \frac{(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})},$$

$$E = 9 \frac{BG}{3B + G},$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}.$$

При учете анизотропии кубической среды модули упругости зависят от направления [96]:

$$G_{lmn}^{-1} = s_{44} - 4(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Phi,$$



$$E_{lmn}^{-1} = s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - s_{44} / 2)\Phi, \quad (3.7)$$

$$\sigma_{lmn} = -\frac{s_{12} + (s_{11} - s_{12} - s_{44} / 2)\Phi}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - s_{44} / 2)\Phi},$$

$$\Phi = l^2 m^2 + m^2 n^2 + l^2 n^2,$$

где  $l, m, n$  – направляющие косинусы для направления  $[lmn]$ . Выражение  $\Phi$  в уравнениях (3.7) равно нулю для направления  $[100]$  и  $1/3$  для  $[111]$ .

Скорости продольных ( $v_L$ ) и поперечных ( $v_T$ ) упругих волн в направлениях  $[100]$  и  $[111]$  кубического кристалла определяются упругими константами и плотностью кристалла  $\rho$  [97]:

$$\begin{aligned} v_L^{100} &= \sqrt{c_{11} / \rho}, \\ v_L^{111} &= \sqrt{(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}) / 3\rho}, \\ v_T^{100} &= \sqrt{c_{44} / \rho}, \\ v_T^{111} &= \sqrt{(c_{11} - c_{12} + c_{44}) / 3\rho}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

### 3.2.2. Интенсивности КРС и ИК поглощения

Интенсивность спектра нерезонансного комбинационного рассеяния света определяется дифференциальным сечением рассеяния, которое может быть вычислено по формуле [98]:

$$\frac{d^2 \sigma^{ml}}{d\Omega d\omega} = \sum_{\nu} \frac{V_0 \hbar \omega_s^4}{4c^4 \omega_{\nu}} |e_S R_{ml}^{\nu} e_L|^2 (n_B(\omega / k_b T) + 1) \delta(\omega - \omega_{\nu}),$$

где  $V_0$  – объем элементарной ячейки,  $(n_B(\omega / k_b T) + 1)$  – Бозе фактор заселенности,  $\omega_s$  – частота рассеянного света,  $e_S$  и  $e_L$  – векторы поляризации рассеянного и падающего света,  $R_{ml}^{\nu}$  – тензор комбинационного рассеяния света. В первопринципных расчетах тензор комбинационного рассеяния света вычисляется в приближении Плачека по формуле:

$$R_{ml}^{\nu} = \sum_{k,\gamma} \frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}} \frac{e_{k\gamma}^{\nu}}{\sqrt{M_{\gamma}}},$$

где  $\nu$  – номер частоты,  $l, m, k$  – декартовы координаты,  $\gamma$  – номер атома,  $M_\gamma$  – масса  $\gamma$ -атома,  $e_{k\gamma}^\nu$  – форма  $\nu$ -колебания (вычисляется из динамики решетки).

Существует несколько методов вычисления производной тензора диэлектрической восприимчивости по смещению атома в определенном направлении

$\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}}$ , где  $m, l$  – координаты  $x, y, z$ , а  $\gamma$  – номер атома.

Первый предложенный метод вычисления  $\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}}$  [99] основан на зависимости диэлектрической восприимчивости от электрического поля и в нем требуется вычисление вторых производных энергии по электрическому полю [100]:

$$\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}} = \frac{\partial}{\partial u_{k\gamma}} \left( \frac{\partial^2 E^{tot}}{\partial E_m \partial E_l} \right).$$

Если вычислять производные в случае бесконечно малого электрического поля, то можно воспользоваться следующим равенством [101]:

$$\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}} = \frac{\partial}{\partial u_{k\gamma}} \left( \frac{\partial^2 E^{tot}}{\partial E_m \partial E_l} \right) = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F_{k\gamma}}{\partial E_m \partial E_l}, \text{ где } F \text{ – силы, действующие на атомы.}$$

Вторые производные сил по электрическому полю могут быть вычислены методом DFT и конечно-разностного метода для вторых производных. Например,

для диагональных элементов тензора  $\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}}$  вторые производные имеют

вид:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial E_m \partial E_l} \right|_0 \sim \frac{1}{12h^2} [-F(-2h) + 16F(-h) - 30F(0) + 16F(h) - F(2h)],$$

где  $h$  – величина электрического поля.

Производная  $\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}}$  может быть вычислена методом молекулярной динамики [102], используя зависимость между дифференциальным сечением и ди-

намическими функциями автокорреляции тензора поляризуемости. Этот метод используется для неупорядоченных и ангармоничных систем.

В работе [103] был предложен еще один способ вычисления  $\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}}$ :

$$\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}} \sim \frac{\Delta \chi}{\Delta u} = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi \Delta u}, \text{ где } \varepsilon = 1 + 4\pi \chi.$$

Этот метод уже реализован в пакете ABINIT и во многих других вычислительных пакетах, но так как диэлектрическая проницаемость  $\Delta \varepsilon = f(\psi^{(0)}, \psi^k, \psi^\varepsilon)$ , то требуется  $36 \cdot N$  вычислений, где  $N$  – число атомов. В случае большого числа атомов в ячейке этот метод является слишком громоздким.

Наиболее эффективным в настоящее время является метод вычисления  $\frac{\partial \chi^{ml}}{\partial u_{k\gamma}}$  по второй производной матрицы плотности состояний [103]. Этот метод реализован в пакете Quantum Espresso и был использован мною для вычисления спектра комбинационного рассеяния света в данном исследовании.

После получения  $R_{ml}^v$  мною была написана программа для вычисления интенсивности спектра нерезонансного комбинационного рассеяния света, используя вычисленные из первых принципов производные компонент тензора диэлектрической восприимчивости и формы колебаний.

Интенсивность спектра ИК поглощения в  $k$ -ой поляризации определяется по формуле [104]:

$$I^k(\omega) = \text{const} \sum_{\nu} (Z_{\nu k}^B)^2 \delta(\omega - \omega_{\nu}),$$

$$Z_{\nu k}^B = \sum_{l,\gamma} Z_{kl\gamma}^{\nu} \frac{e_{l\gamma}^{\nu}}{\sqrt{M_{\gamma}}},$$

где  $Z_{kl\gamma}^{\nu}$  – тензор эффективного заряда Борна,  $\nu$  – номер колебания,  $\gamma$  – номер атома,  $k$  – декартовы координаты. Так как заряд Борна определяет соотноше-

ние между поляризацией и смещением атома, а также между силой, действующей на атом  $\gamma$  и электрическим полем [100], то

$$Z_{kl\gamma}^v = V_0 \frac{\partial P_{k\gamma}^v}{\partial u_{l\gamma}} = \frac{\partial F_{k\gamma}^v}{\partial E_l}.$$

После вычисления  $Z_{vk}^B$  первопринципным методом, как и для вычисления интенсивности спектра нерезонансного комбинационного рассеяния света, мною была написана программа для определения интенсивности ИК спектра, используя вычисленные из первых принципов формы колебаний и эффективный заряд Борна.

### **3.2.3. Методика компьютерных расчетов**

Первопринципные вычисления были проведены в базисе плоских волн, используя пакеты ABINIT [67] и Quantum Espresso [105]. В расчетах применялось градиентное приближение (GGA) для электронной плотности и ультрамягкие псевдопотенциалы взаимодействия ядер с валентными электронами. Были выбраны энергии обрезания 20 Ha для волновых функций и 60 Ha для плотности заряда. Мы использовали решетку волновых векторов 8x8x8 при релаксации структуры кристаллов и 4x4x4 при вычислении интенсивности КРС. Сходимость расчетов контролировалась параметром  $10^{-10}$  Ha для полной энергии электронов  $E^{tot}$  и менее 0.01 эВ/Å для сил на атомах. В качестве исходной структуры азотсодержащего алмаза была выбрана 64-атомная кубическая суперячейка (2x2x2 8-атомной элементарной ячейки алмаза), в которой один атом углерода замещался на азот (ячейка NC<sub>63</sub>). Структура суперячейки тщательно релаксировалась по положению атомов и параметру решетки.

## **3.3. Результаты и их обсуждение**

### **3.3.1. Азот в позиции замещения в алмазе [106–113]**

#### **Структурные свойства**

Из распределения длин межатомных связей в релаксированной ячейке кристалла NC<sub>63</sub> (Рис.3.1) видно, что одна связь N-C<sub>s</sub> четырехкоординированно-

го атома азота имеет длину около 2 Å, в то время как три других менее 1.5 Å. Большинство длин связей С-С сгруппированы вблизи 1.54 Å, т.е. длины связи С-С в алмазе. Однако 3 связи C<sub>s</sub>-C, примыкающие к длинной связи N-C<sub>s</sub>, становятся короче 1.5 Å. Постоянная решетки кубического кристалла NC<sub>63</sub> увеличилась почти на 1 % по сравнению с удвоенным параметром решетки релаксированной элементарной ячейки алмаза (7.159 и 3.545 Å, соответственно).

### ***Упругие константы и твердость***

Зависимости  $E^{tot}(V)$  и  $\Delta E(\delta)$  (Рис. 3.2) позволили вычислить объемный модуль  $B$  и упругие константы  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  для кристалла NC<sub>63</sub>. Таким же способом были получены данные для алмаза. Вычисленные упругие константы и модули упругости в приближении изотропной среды для алмаза и кристалла NC<sub>63</sub> представлены в табл. 3.1. Для алмаза теоретические значения сравниваются с экспериментальными данными [44–47]. Упругие константы и модули кристалла в NC<sub>63</sub> оказались меньшими, чем в алмазе, свидетельствуя о меньшей жесткости и большей сжимаемости алмаза, легированного азотом.

Таблица 3.1. Упругие константы и модули упругости (в ГПа) в приближении изотропной среды для алмаза и кристалла NC<sub>63</sub>.

		$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$B$	$G$	$E$	$\sigma$	$A$	$k$
Алмаз	Вычисление	1022	151	595	467	543	1174	0.081	1.37	1.16
	Эксперимент	1078	126	577	444	535	-	-	-	-
NC <sub>63</sub>	Вычисление	1026	134	532	432	496	1076	0.084	1.19	1.15

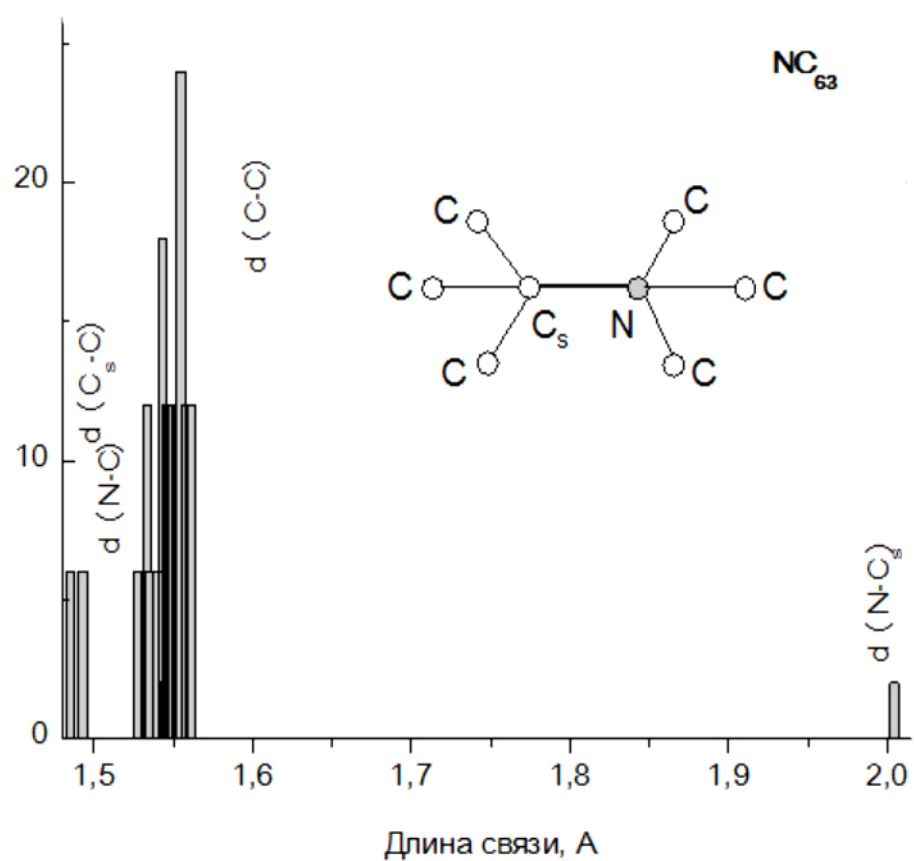


Рис. 3.1. Распределение по числу связей в зависимости от длин межатомных связей  $d$  в релаксированном кристалле  $\text{NC}_{63}$ . Вставка: схематическое расположение ближайших атомов вблизи атома азота.

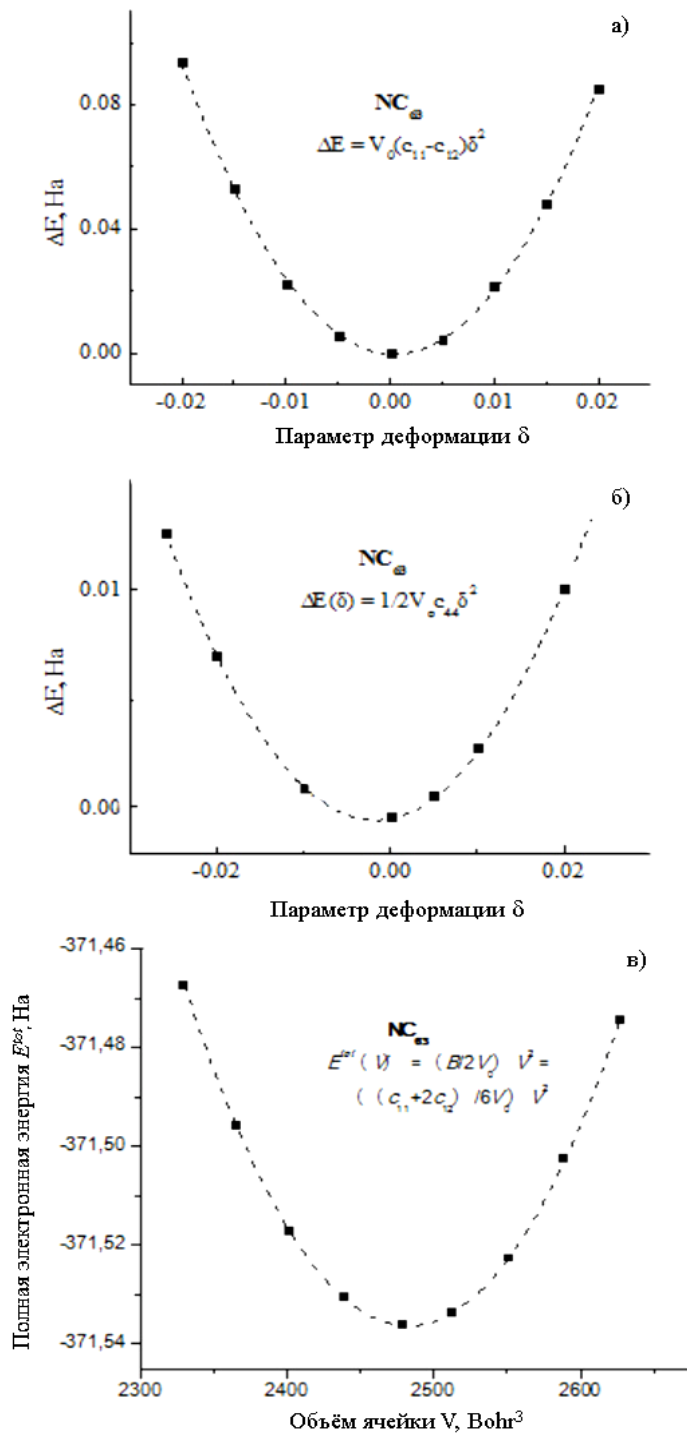


Рис. 3.2. Зависимость разности полной энергии электронов в релаксированной ячейке с деформацией  $\delta$  и без деформации в кристалле  $\text{NC}_{63}$ : (а) – тетрагональная деформация, (б) – моноклинная деформация; (в) – зависимость полной энергии электронов от объема ячейки кристалла  $\text{NC}_{63}$ .

Различие упругих свойств алмаза и кристалла  $\text{NC}_{63}$  четко видно на графическом представлении квазилинейного уравнения состояний [114]:

$$\text{Ln}\left(\frac{px^2}{3(1-x)}\right) = \text{Ln}Y = \text{Ln}B + A_0(1-x), \quad x = (V/V_0)^{1/3}, \quad A_0 = \frac{3}{2}(B'_0 - 1), \quad (3.9)$$

где  $p$  – давление и  $B'_0 = \frac{dB}{dp}$ . Для построения зависимости  $\text{Ln}Y$  мы расширили диапазон уменьшения параметров решетки до 0.9а при вычислении  $E^{tot}(V)$ . Для заданного  $x$  после релаксации ячейки мы получали значение давления  $p$  в ячейке. На Рис.3.3 видно, что зависимости  $\text{Ln}Y$  практически линейные для обоих кристаллов. Поскольку  $\text{Ln}Y = \text{Ln}B$  при  $x = 1$ , это позволяло найти объемные модули кристаллов (Табл. 3.1). Зависимость  $\text{Ln}Y$  при  $x = 1$  для кристалла  $\text{NC}_{63}$  имеет меньшее значение, чем для алмаза, и, соответственно, объемный модуль тоже меньший. Наклон зависимости  $\text{Ln}Y$ , т.е. коэффициент  $A_0$  в уравнении (3.9), немного больше для  $\text{NC}_{63}$ , чем для алмаза, и поэтому коэффициент  $B'_0$  тоже больше (3.85 и 3.70, соответственно).

Эластичность материала обычно оценивается параметром Пуа [115]:  $k = G/B$ . Поскольку этот параметр значительно больше 0.5 в обоих кристаллах, оба материала хрупкие, хотя параметр  $k$  в кристалле  $\text{NC}_{63}$  несколько меньше. Более высокая эластичность  $\text{NC}_{63}$  подтверждается бóльшим значением коэффициента Пуассона  $\sigma$ , отражающего изменение поперечных размеров при продольном растяжении.

В соответствии с уравнениями (3.8) скорости упругих волн определяются упругими константами и плотностью кристалла. В Таблице 3.2 приведены вычисленные значения продольных ( $v_L$ ) и поперечных ( $v_T$ ) упругих волн в алмазе и кристалле  $\text{NC}_{63}$ . Для алмаза теоретические значения сравниваются с экспериментальными данными [47]. Плотность алмаза взята та же, что и в работе [47], а плотность кристалла  $\text{NC}_{63}$  вычислена, используя параметры кубической решетки релаксированного кристалла. Поскольку упругие константы в  $\text{NC}_{63}$  меньше, чем в алмазе, то, соответственно, скорости упругих волн тоже меньше. Разли-



чие теоретических и экспериментальных значений скоростей в алмазе не превышает 2 %.

Таблица 3.2. Скорости упругих волн (в м/сек) в направлениях [100] и [111] алмаза и кристалла  $\text{NC}_{63}$ .

		$\rho, \text{г/см}^3$	$v_T^{100}$	$v_L^{100}$	$v_T^{111}$	$v_L^{111}$
Алмаз	Вычисление	-	13004	17664	12088	18924
	Эксперимент	3.52	12834	18038	-	19034
$\text{NC}_{63}$	Вычисление	3.48	12364	17170	11677	18105

Упругая анизотропия изотропной среды обычно оценивается фактором Зенера [116]:

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}. \quad (3.10)$$

Из Таблицы 3.1 видно, что фактор  $A$  уменьшается в кристалле  $\text{NC}_{63}$  по сравнению с алмазом, т.е. алмаз при легировании азотом становится более изотропным.

Более детальный анализ анизотропии упругих свойств может быть проведен с помощью уравнений (3.7), для применения которых были вычислены константы упругой податливости  $s_{ij}$ , используя уравнения (3.6). Можно было ожидать, что константы  $s_{ij}$  в кристалле  $\text{NC}_{63}$  будут превышать  $s_{ij}$  в алмазе. Однако, константа  $s_{11}$  оказалась меньшей (Табл. 3.3).

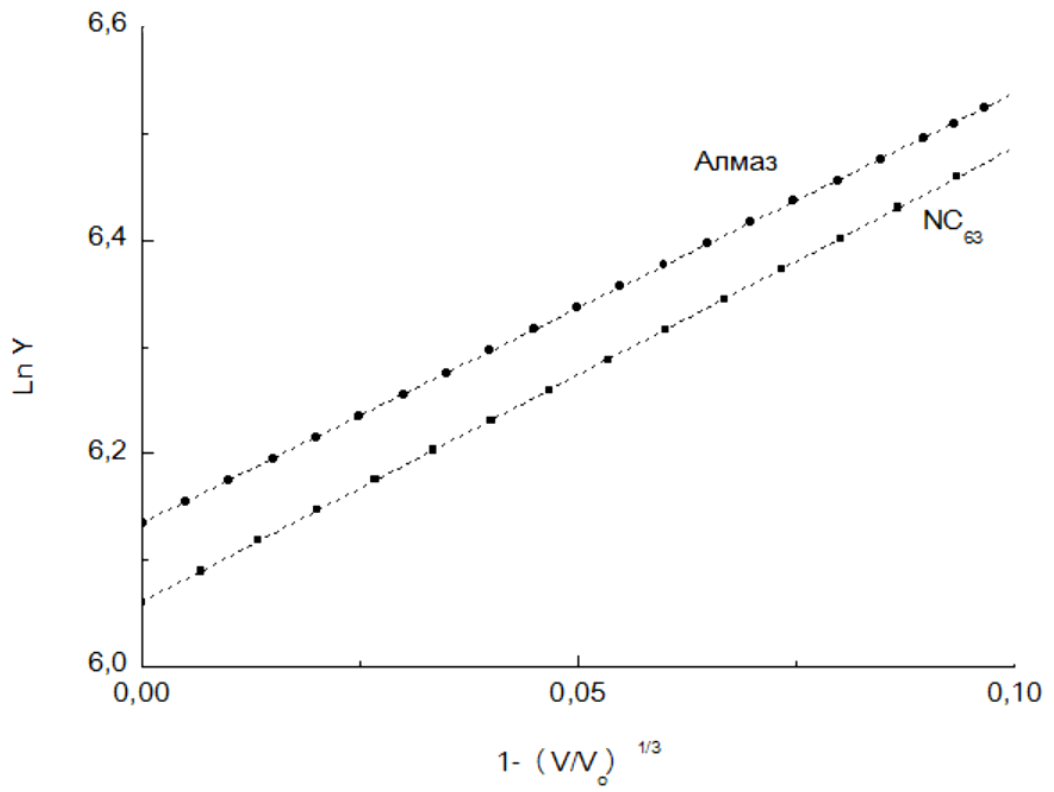


Рис. 3.3. Квазилинейное уравнение состояний алмаза и кристалла NC<sub>63</sub>. Параметр  $1 - (V/V_0)^{1/3}$  соответствует диапазону давлений 0-250 ГПа.

Таблица 3.3. Константы упругой податливости  $s_{ij}$  (в единицах  $10^{-4}$  ГПа $^{-1}$ ) и анизотропные модули упругости (в ГПа) в алмазе и кристалле  $NC_{63}$ .

	$s_{11}$	$s_{11}$	$s_{11}$	$G_{100}$	$G_{111}$	$E_{100}$	$E_{111}$	$\sigma_{100}$	$\sigma_{111}$
Алмаз	10.172	-1.309	16.806	595	787	1017	1231	0.128	0.035
$NC_{63}$	10.054	-1.161	18.801	532	610	1005	1131	0.115	0.063

Анизотропные модули сдвига, как  $G_{100}$ , так и  $G_{111}$  (Табл. 3.3), превышают изотропные значения  $G$  (табл. 3.1), что может указывать на недостаточность приближения изотропной среды для алмаза и кристалла  $NC_{63}$ . Анизотропия упругих свойств в  $NC_{63}$ , т.е. отношения  $G_{111} / G_{100}$  и  $E_{111} / E_{100}$ , меньше в кристалле  $NC_{63}$ , чем в алмазе. Анизотропный коэффициент Пуассона  $\sigma$  (табл. 3.3) имеет другое поведение, чем изотропный (табл. 3.1):  $\sigma_{100}$  больше в алмазе, а  $\sigma_{111}$  больше в кристалле  $NC_{63}$ . Для обоих кристаллов  $\sigma_{100} \gg \sigma_{111}$ , что согласуется с тем, что параметр Пуга  $k$  для направления  $[111]$ , значительно больше, чем для  $[100]$ .

В настоящее время вычисления твердости основывается на полуэмпирические модели ([117] и ссылки там), из которых мы воспользуемся моделью, устанавливающей корреляцию между твердостью  $H$  и упругими модулями [117,118]:

$$H = 2\left(\frac{G^3}{B^2}\right)^{0.585} - 3. \quad (3.11)$$

Эта модель удовлетворительно описала твердость различных материалов [118]. Если в уравнении (3.11) использовать значения  $G$  в приближении изотропной среды (табл. 3.1), можно найти, что твердость алмаза составляет 92 ГПа и 86 ГПа кристалла  $NC_{63}$ . Таким образом, твердость алмаза при легирования азотом уменьшается. Если воспользоваться анизотропными значениями модуля сдвига (табл. 3.3), мы получаем, что  $H_{100} = 108$  ГПа и  $H_{111} = 152$  ГПа для

алмаза и 98 и 132 ГПа, соответственно, для кристалла  $\text{NC}_{63}$ . Вычисленная анизотропия твердости алмаза коррелирует с экспериментальными данными [14], подтверждая, что твердость грани (111) заметно больше, чем грани (100). Отношение  $H_{111} / H_{100}$  в алмазе выше, чем в кристалле  $\text{NC}_{63}$ , т.е. твердость алмаза при легировании азотом имеет тенденцию уменьшения анизотропии.

### ***Плотность фононных состояний и локализация фононов***

Полная плотность фононных состояний (ПФС) кристалла  $\text{NC}_{63}$  похожа на ПФС алмаза лишь присутствием наиболее интенсивной полосы  $\sim 1220 \text{ см}^{-1}$ , но ее максимум смещен почти на  $40 \text{ см}^{-1}$  в область низких частот и, кроме того, все полосы значительно шире (Рис. 3.4). Поскольку максимум в области  $1220 \text{ см}^{-1}$  обусловлен вкладом оптических мод с участием атомов углерода в алмазе, его низкочастотное смещение в  $\text{NC}_{63}$  свидетельствует об уменьшении константы взаимодействия между атомами углерода в алмазе при легировании азотом.

Для исследования вклада атома азота и локального вклада углеродов в ПФС, были вычислены парциальные вклады атомов ячейки  $\text{NC}_{63}$  (Рис. 3.5). На вставке Рис. 3.5 приведена  $\frac{1}{4}$  ячейки. Атом углерода 6 наиболее удален от атома азота 1. Атом азота образует с атомом углерода 3 длинную связь ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ), в то время как с атомом 2 короткую связь. Вклад атома азота (ПФС1 Рис. 3.5) сосредоточен в основном в области  $500, 800$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ . В работе [93] методом функции Грина был вычислен вклад азота на полосе  $1122 \text{ см}^{-1}$ . Вклад большинства атомов углерода максимален в области  $1200 \text{ см}^{-1}$  (ПФС2, ПФС4-ПФС6), кроме атома 3, который удален от атома азота и образует три короткие связи с атомами углерода, что обуславливает появление максимума  $1300 \text{ см}^{-1}$  (ПФС3). Таким образом, атом азота участвует в колебаниях на частотах внутри ПФС алмаза, т.е. при замещении атома углерода азотом образуются только резонансные моды примеси в фононной структуре алмаза.

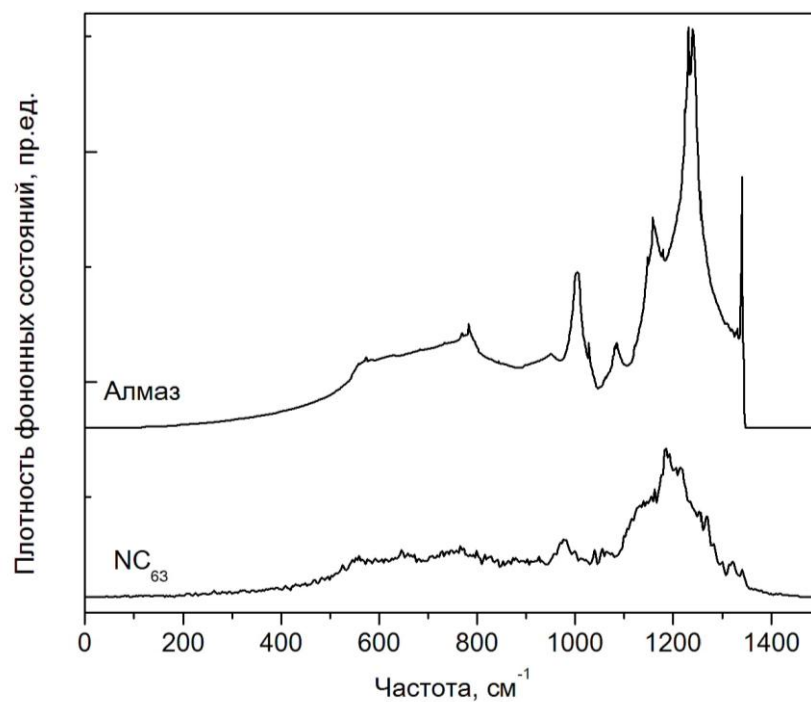


Рис. 3.4. Полная плотность фононных состояний алмаза и кристалла  $\text{NC}_{63}$ .

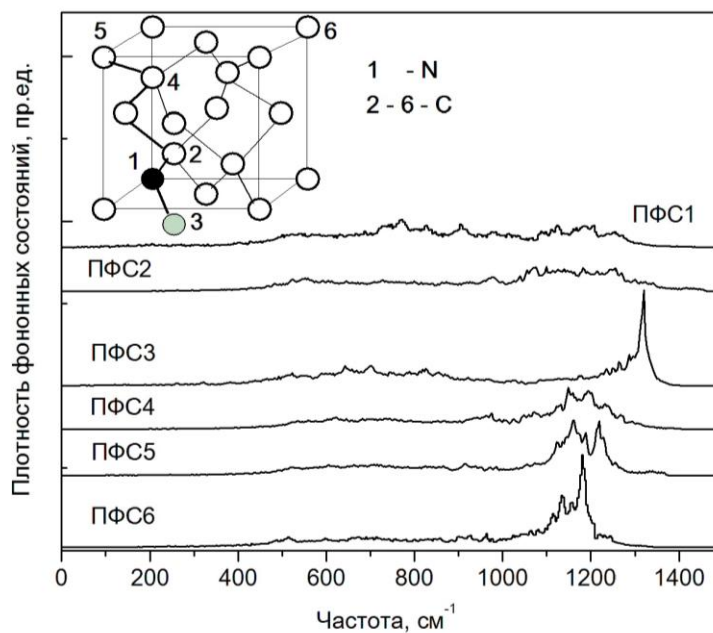


Рис. 3.5. Парциальная плотность фононных состояний атомов в кристалле  $\text{NC}_{63}$ :  
 ПФС1 – это парциальная ПФС азота, плотности ПФС2-ПФС6 – это парциальные ПФС углеродных атомов 2-6, которые показаны на вставке. Вставка:  $1/8$  ячейки  $\text{NC}_{63}$ .

Поскольку в оптических экспериментах (методами комбинационного рассеяния и ИК поглощения) интенсивность спектра определяется преимущественно модами в центре зоны Бриллюэна, мы исследовали ПФС мод с  $q = 0$ . В частности, локальная плотность центрозонных колебаний атома азота (LPDOS) в ячейке  $\text{NC}_{63}$  может быть определена как [98]

$$LPDOS(\omega) = g(\omega) \cdot |\vec{e}(N, \omega)|^2, \quad (3.12)$$

где  $g(\omega)$  – полная ПФС и  $\vec{e}(N, \omega)$  вектор смещения на частоте  $\omega$ . Как видно на Рис. 3.6, интенсивные максимумы LPDOS находятся в той же области, что и в парциальной ПФС1 (Рис. 3.5), вычисленной для вклада колебаний атома азота во всей зоне Бриллюэна. Форма колебания моды  $800 \text{ см}^{-1}$  с интенсивной LPDOS показана для смещений атомов вблизи азота на Рис. 3.7 (вставка). Амплитуды смещений других атомов углерода в этой моде заметно меньше, чем ближайших.

Найденные формы колебаний при  $q = 0$  позволяют исследовать степень локализации мод в  $\text{NC}_{63}$ . Для этого часто вычисляется отношение обратной пропорциональности ( $IPR$ ), являющейся следующей суммой по всем атомам ячейки [99]:

$$IPR(\omega) = \sum_{i=1}^n [\vec{e}_i(\omega) \cdot \vec{e}_i(\omega)]^2. \quad (3.13)$$

$IPR(\omega)=1$  для полностью локализованной моды и  $IPR(\omega)=1/n$  для делокализованных мод в идеальном кристалле. На Рис. 3.7 видно, что большинство частот имеют  $IPR(\omega) \approx 2/n$ , причем наиболее локализованы акустическая мода  $330 \text{ см}^{-1}$  и оптическая мода  $1300 \text{ см}^{-1}$  с  $IPR(\omega) \approx 6/n$ . Моды в области  $600, 800$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$  с участием атома азота имеют также значения ( $IPR(\omega) \approx 4/n$ ), превышающие  $IPR$  большинства мод.

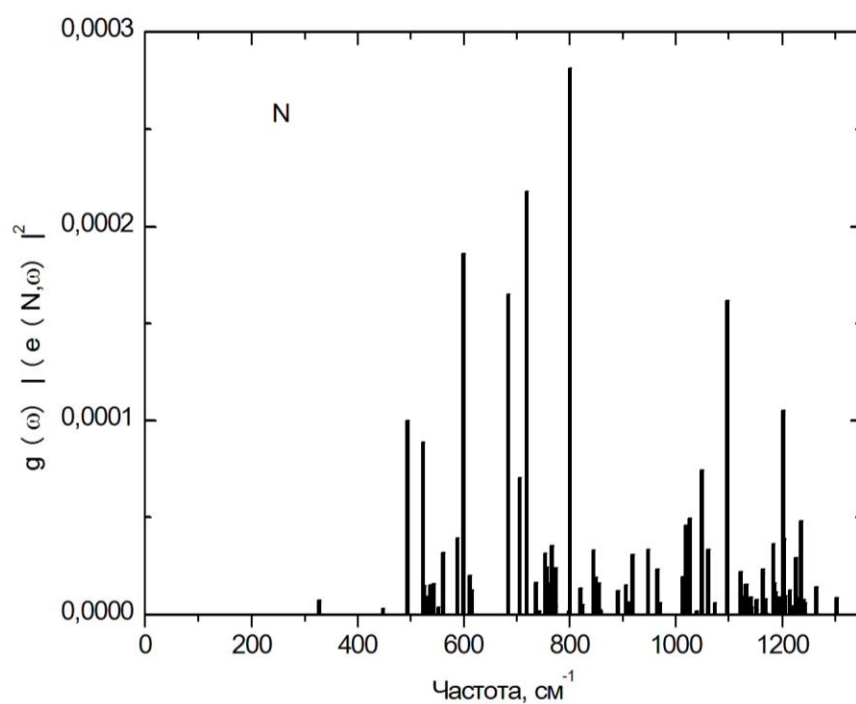


Рис. 3.6. Локальная плотность центровонных колебаний атома азота в кристалле  $\text{NC}_{63}$  при  $q = 0$ .

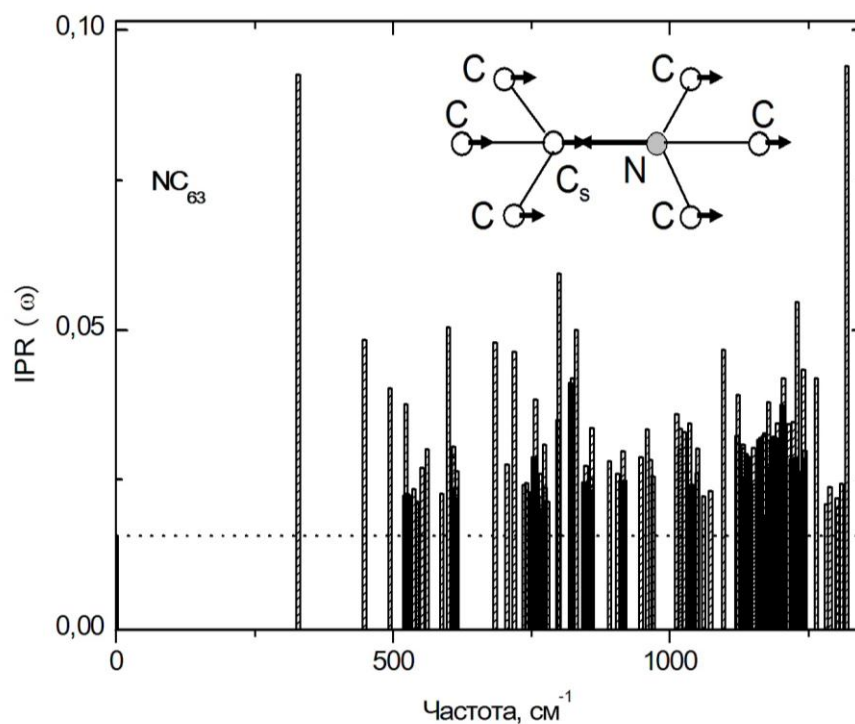


Рис. 3.7. Отношение обратной пропорциональности (IPR) для колебаний кристалла  $\text{NC}_{63}$ . Вставка: смещение атома азота и ближайшего атома углерода на частоте  $800 \text{ см}^{-1}$ .

### Спектры КРС и ИК поглощения

Мы вычислили спектры КР и ИК поглощения кристалла  $\text{NC}_{63}$  в приближении LDA. Интенсивность нерезонансного КР пропорциональна дифференциальному сечению рассеяния, которое определяется квадратом компонент тензора КР. Компоненты тензора КР вычислялись в приближении Плачека [100]. В геометрии рассеяния, определяемой компонентой тензора  $\alpha_{\text{яя}}$ , более интенсивны полосы в области ниже  $900 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в  $\alpha_{\text{xz}}$  интенсивные полосы сосредоточены вблизи  $1300 \text{ см}^{-1}$  (Рис.3.8). Вклад атома азота максимален в интенсивность полос, обозначенных звездочками на Рис.3.8.

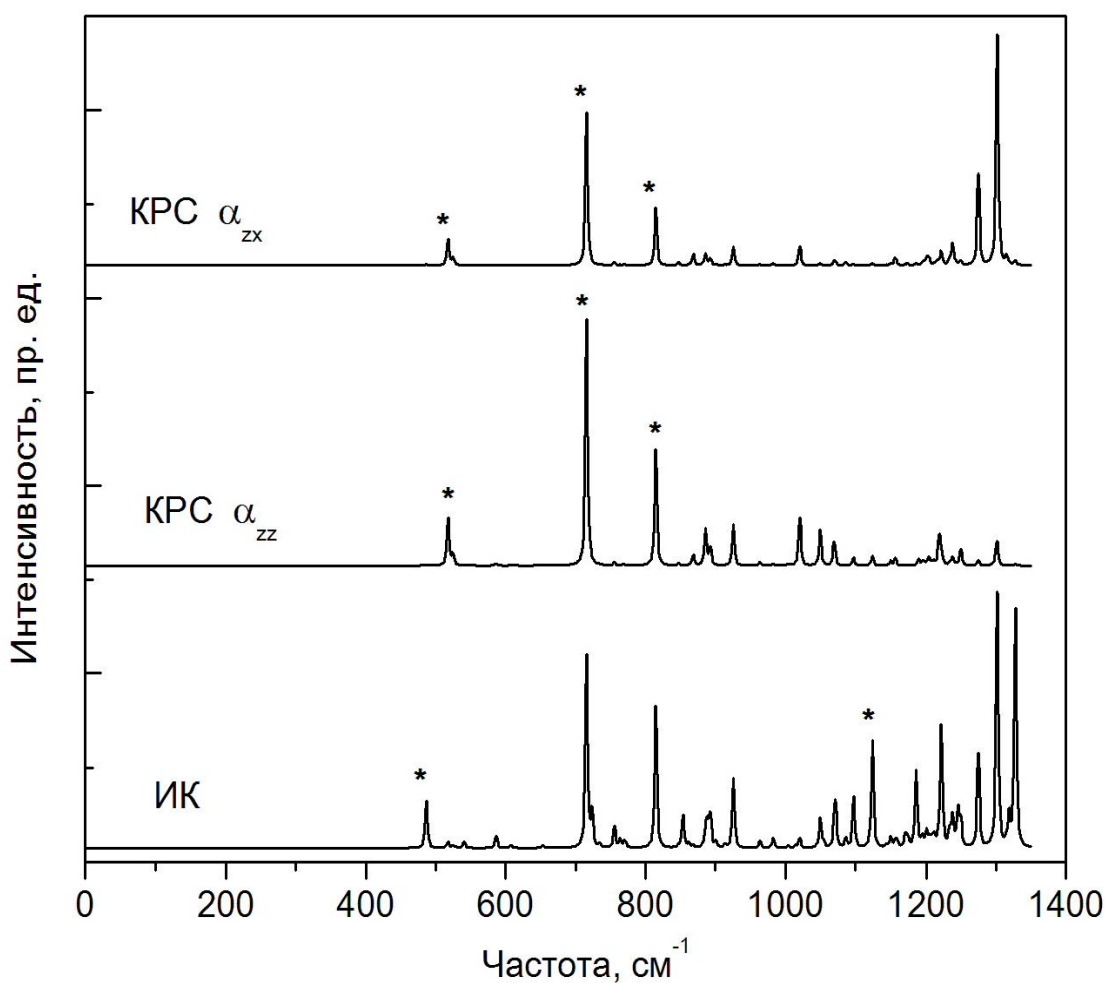


Рис. 3.8. Спектры КР и ИК поглощения кристалла  $\text{NC}_{63}$ . Частоты колебаний с наибольшим вкладом азота полимеры звездочкой.



Интенсивность ИК поглощения пропорционально квадрату компонент тензора эффективного заряда Борна и собственных векторов [101]. Тензор эффективного заряда Борна определялся производной сил, действующих на атом, по приложенному электрическому полю [102]. Атом азота вносит самый большой вклад в интенсивность полос вблизи 500 и 1100  $\text{см}^{-1}$  (Рис.3.8, звездочки). Ранее [119] полоса вблизи 1100  $\text{см}^{-1}$  наблюдалась в экспериментальном спектре ИК поглощения, интенсивность которой зависела от концентрации азота.

### ***3.3.2. Структура и плотность фононных состояний алмаза с димерами бора [120]***

Параметр решетки релаксированной ячейки  $\text{B}_2\text{C}_{62}$  увеличился на 0.2 % по сравнению с релаксированной ячейкой алмаза без В-димера. В релаксированной ячейке  $\text{B}_2\text{C}_{62}$  сохраняется четверная координация всех атомов, но углеродные тетраэдры, примыкающие к димеру, деформируются. В этих тетраэдрах две связи  $\text{C}^{\text{I}}-\text{C}^{\text{IIa}}$  оказались короче длины связи  $d(\text{C}-\text{C})$  в алмазе (1.5333 Å) на 0.9 %, третья связь  $\text{C}^{\text{I}}-\text{C}^{\text{IIb}}$  увеличилась на 1.8 %, а связь  $\text{C}^{\text{I}}-\text{B}$  уменьшилась всего лишь на 0.07 % ( $\text{C}^{\text{I}}$ ,  $\text{C}^{\text{II}}$  – первый и второй соседние атомы углерода для димера, соответственно). Длина связи В-В в димере оказалась равной 1.937 Å, что на ~ 26 % больше, чем  $d(\text{C}-\text{C})$  в алмазе. Длина связи в свободной двухатомной молекуле  $^{11}\text{B}_2$  составляет лишь 1.59 Å [121]. Распределение длин связей в ячейке  $\text{B}_2\text{C}_{62}$  показано на Рис. 3.9. Видно, что длины большинства связей С-С, кроме  $\text{C}^{\text{I}}-\text{C}^{\text{II}}$ , мало изменились по сравнению с  $d(\text{C}-\text{C})$  в алмазе.

#### ***Плотность фононных состояний***

Для вычисления плотности фононных состояний (ПФС) кристалла  $\text{B}_2\text{C}_{62}$  мы использовали прямой метод вычисления силовых констант межатомных взаимодействий [122]. После определения сил Хельмана-Фейнмана создавалась матрица силовых констант путем деления сил на смещения (0.02 Å). Полученная матрица была использована для вычисления ПФС с помощью программы PHON [123].

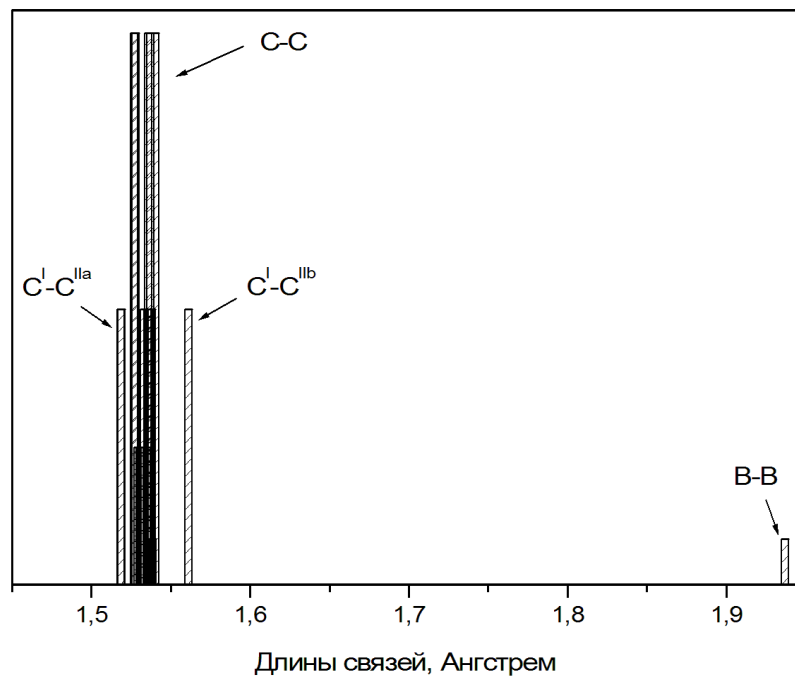


Рис. 3.9. Распределение длин межатомных связей в кристалле  $B_2C_{62}$ .

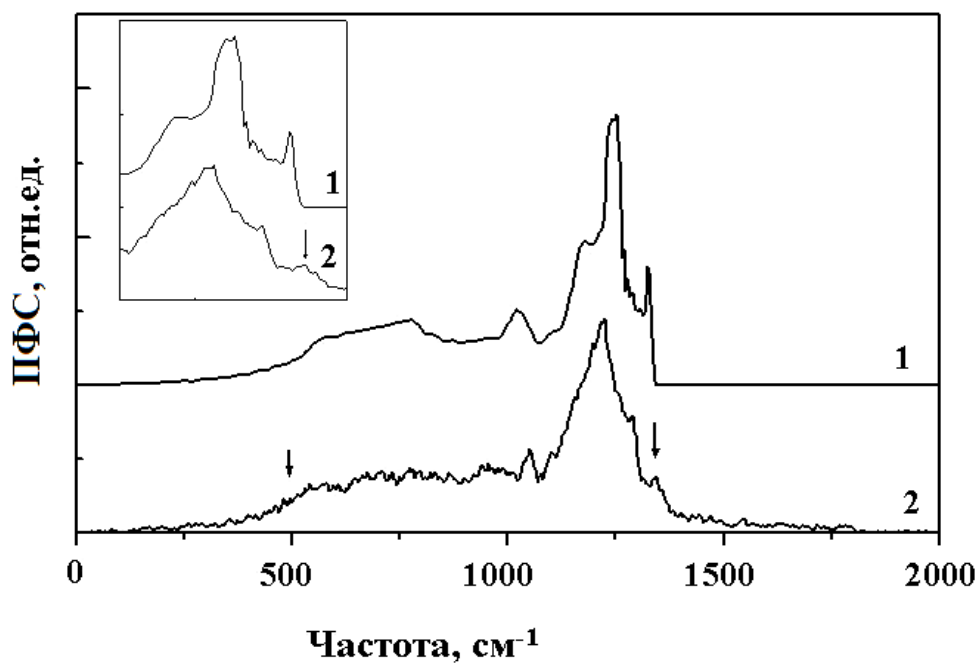


Рис. 3.10. Плотности фононных состояний (ПФС) алмаза (1) и кристалла  $B_2C_{62}$  (2). Стрелками обозначены новые особенности в ПФС кристалла  $B_2C_{62}$ . Вставка: высокочастотная область ПФС в увеличенном масштабе частот.

На Рис. 3.10 представлены ПФС кристалла  $B_2C_{62}$  и алмаза. Интенсивный максимум вблизи  $1240\text{ см}^{-1}$  в ПФС алмаза практически полностью определяется вкладом оптических мод. Нарушение трансляционной инвариантности алмаза после добавления В-димера приводит не только к уширению ПФС алмаза, но и к сдвигу интенсивного максимума и к появлению новых особенностей в ПФС. На вставке Рис. 3.10 более детально показана высокочастотная часть ПФС  $B_2C_{62}$  и алмаза. Острый максимум вблизи  $1330\text{ см}^{-1}$  в алмазе сместился к  $\sim 1290\text{ см}^{-1}$  в  $B_2C_{62}$  и стал менее выразителен. Интенсивный максимум вблизи  $1240\text{ см}^{-1}$  в алмазе сместился к  $\sim 1220\text{ см}^{-1}$  в  $B_2C_{62}$ . Кроме того, в ПФС кристалла  $B_2C_{62}$  появился слабый максимум вблизи  $1345\text{ см}^{-1}$  и некоторое превышение в ПФС вблизи  $540\text{ см}^{-1}$ . Для того чтобы понять, колебания каких типов атомов вносят вклад в эти особенности, были вычислены парциальные вклады отдельно атомов углерода и бора (Рис.3.11). Парциальные ПФС атомов углерода в кристаллах  $B_2C_{62}$  и чистого алмаза несколько различны, что может быть обусловлено некоторой модификацией структуры  $B_2C_{62}$ . Вклад в ПФС атомов бора виден во всей области полной ПФС с образованием двух максимумов вблизи  $540$  и  $1345\text{ см}^{-1}$ . На этих же частотах виден вклад и атомов углерода.

Для выяснения отнесения новых полос оказалось полезным вычисление парциальных ПФС отдельных групп атомов в ячейке. На вставке Рис. 3.12 обозначена цепочка атомов 1-2-3-4-5 в 8-атомной ячейке алмаза. Таких цепочек в ячейке несколько, которые эквивалентны и проходят через другие атомы. Атом 6 находится в центре суперячейки и наиболее удален от В-димера. Парциальные фононные плотности ПФС2 - ПФС6 атомов 2-6 представлены на Рис. 3.12. Видно, что дополнительный максимум вблизи  $540\text{ см}^{-1}$  имеет наибольшую интенсивность в ПФС2, меньшую в ПФС3 и практически отсутствует в ПФС4-ПФС6. Это позволяет сделать вывод о доминирующем вкладе атомов бора и ближайших атомов углерода в максимум  $540\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность дополнительной полосы  $1345\text{ см}^{-1}$  также быстро уменьшается с увеличением расстояния

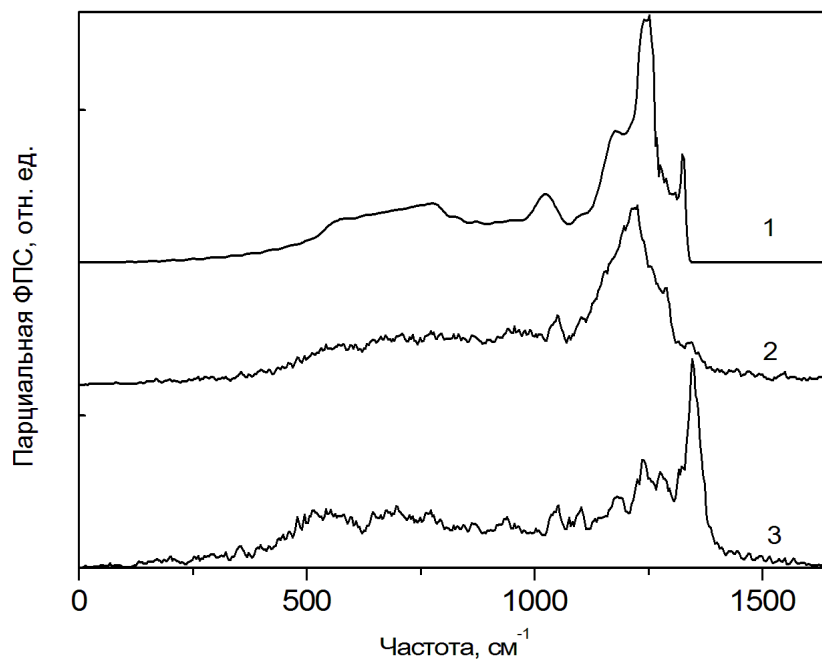


Рис. 3.11. Плотность фононных состояний алмаза (1) и парциальные плотности фононных состояний атомов углерода (2) и бора (3) в кристалле  $B_2C_{62}$

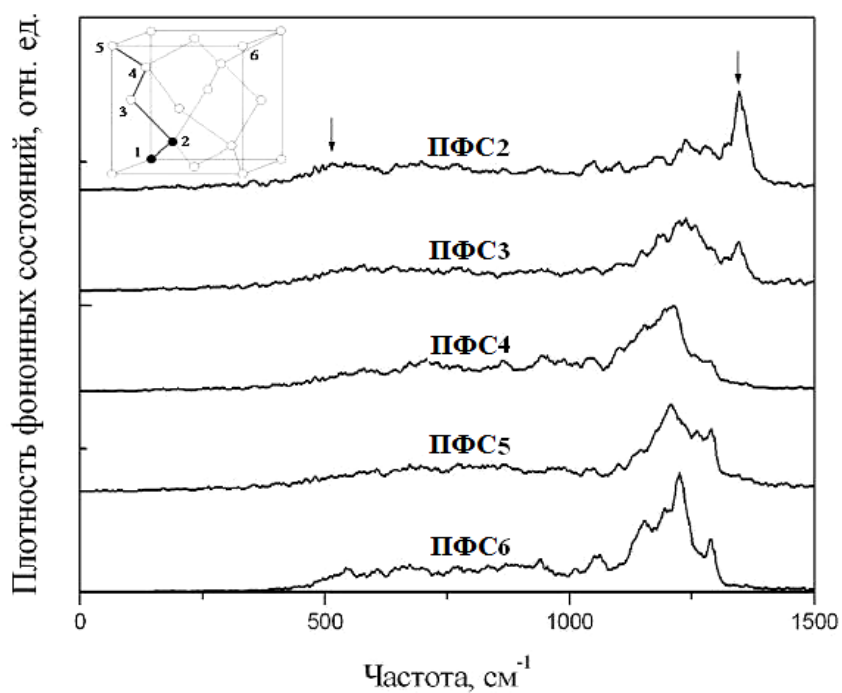


Рис. 3.12. Парциальные плотности фононных состояний ПФС2-ПФС6 атомов бора (2 на вставке) и атомов углерода (3-6) в ячейке кристалла  $B_2C_{62}$ .

от В-димера и практически отсутствует в плотности ПФСб наиболее удаленного атома б от В-димера.

Уточнение отнесения полос  $540 \text{ см}^{-1}$  и  $1345 \text{ см}^{-1}$  может быть сделано, если оценить ожидаемую частоту валентного колебания В-В в алмазе. В полупроводниках силовые константы зависят от длины связи по степенной зависимости [124]:  $f(r) = f_0(r_0/r)^{2n}$ . Тогда частота колебания  $\omega$ :  $\omega(r) = \omega_0(r_0/r)^n$ . В полупроводниках с тетраэдрической координацией  $n = 4 \pm 1$  [124]. Учитывая, что частота валентного колебания В-В в молекуле  $\text{B}_2$  равна  $\omega_0 = 1051 \text{ см}^{-1}$  [121], а длины связей равны в молекуле  $r_0 = 1.59 \text{ \AA}$  и в димере  $r = 1.937 \text{ \AA}$ , эта частота в алмазе ожидается в области  $\omega = (0.46 \pm 0.09)\omega_0$ . Низкочастотная полоса  $540 \text{ см}^{-1}$  в парциальной ПФС атомов бора в кристалле  $\text{B}_2\text{C}_{62}$  находится в области ожидаемых частот валентных колебаний В-В в В-димере. В высокочастотную полосу  $1345 \text{ см}^{-1}$  вносят вклад колебания как атомов В-димера, так и соседних атомов углерода (Рис. 3.12). Поэтому естественно предположить отнесение этой полосы к колебаниям связи В-С, которая несколько короче длины связи С-С в алмазе.

### 3.4. Выводы

1. При легировании алмаза азотом в позиции замещения параметры кубической решетки увеличиваются, а упругие константы жесткости, модули упругости и скорости упругих волн уменьшаются. В азотсодержащем алмазе упругая анизотропия уменьшается, кристалл становится более изотропным и более эластичным. Твердость легированного азотом алмаза уменьшается.

2. Исследование анизотропии модулей сдвига выявило недостаточность приближения изотропной среды для чистого и легированного азотом алмаза. Вычисленная анизотропия твердости алмаза подтвердила вывод экспериментальных исследований о том, что твердость грани (111) заметно выше, чем грани (100). Твердость алмаза при легировании азотом имеет тенденцию уменьшения анизотропии.

3. В спектрах КР для кристалла алмаза с примесью атомов азота в геометрии рассеяния  $\alpha_{xz}$  выявлено появление интенсивных полос вблизи  $1300 \text{ см}^{-1}$ , в спектрах ИК поглощения подтверждена наблюдаемая в эксперименте зависимость полосы вблизи  $1100 \text{ см}^{-1}$  от концентрации азота.

4. В кристалле алмаза с димерами атомов бора длина связи В-В существенно длиннее не только длины связи С-С в алмазе, но и длины связи В-В в свободной молекуле  $\text{B}_2$ . В кристалле  $\text{B}_2\text{C}_{62}$  наибольшие искажения приобретают углеродные тетраэдры, граничащие с димером.

5. Присутствие димера бора не только вызвало низкочастотное смещение максимумов ПФС алмаза, но и появление дополнительных полос  $540$  и  $1345 \text{ см}^{-1}$ . Анализ парциальных ПФС атомов показал, что эти полосы обусловлены доминирующим вкладом атомов бора с небольшим вкладом только ближайших к димеру атомов углерода, причем валентные колебания В-В образуют полосу  $540 \text{ см}^{-1}$ , а колебания связи В-С полосу  $1345 \text{ см}^{-1}$ .

## ГЛАВА 4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ И ЧАСТОТЫ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В АЛМАЗЕ

В четвертой главе дано описание методики вычислений в квазигармоническом приближении, построены зависимости объема ячейки и теплового расширения алмаза от температуры, приведены результаты вычисления частотного сдвига трижды вырожденного оптического фонона в центре зоны Бриллюэна и сделано сравнение с экспериментальными данными..

### 4.1. Введение

Хотя фононные спектры и тепловые свойства алмаза интенсивно исследовались экспериментально [50–57] и теоретически [58–62], в интерпретации температурной зависимости колебательных частот нет определенности. Анализируя температурные спектры комбинационного рассеяния света в алмазе [52], был сделан вывод о существенном вкладе двух механизмов смещения частоты оптического фонона в зависимости от температуры: вклады температурного расширения решетки и ангармонического взаимодействия фононов. В то же время теоретическая модель [63], основанная на эмпирическом межатомном потенциале взаимодействия, и первопринципные расчеты в приближении взаимодействующих фононов [62] предполагают достаточным лишь учет ангармонического взаимодействия фононов для объяснения температурного сдвига частоты оптического фонона в алмазе.

### 4.2. Методика вычислений

План наших исследований состоит из двух частей: сначала в квазигармоническом приближении (QHA) вычислить коэффициент линейного расширения  $\alpha(T)$  в алмазе в области температур до 1500 К, а затем вычислить положение оптического фонона в центре зоны Бриллюэна из первых принципов в зависи-

мости от температуры, сопоставить с экспериментальными данными и, таким образом, оценить вклад температурного расширения кристалла в полный температурный сдвиг частоты фонона. Экспериментальные данные по температурному поведению оптического фонона в алмазе достаточно хорошо представлены в области температур до  $\sim 1000$  К [50–54,57], где приближение QHA считается вполне приемлемым из-за высокой температуры Дебая в алмазе ( $\sim 2000$  К). Известны два подхода для определения коэффициента линейного расширения в приближении QHA: формализм Грюнайзена [58] и минимизация свободной энергии, вычисленной в рамках QHA. Второй подход дает лучшие результаты [59]. В приближении QHA свободная энергия может быть найдена либо в рамках квазигармонической модели Дебая [125], основанной на вычислении зависимости температуры Дебая от объема ячейки, либо квазигармонической модели [126], основанной на вычислении плотности колебательных состояний  $g(\omega, V)$ . В данной работе мы применили второй вариант вычисления свободной энергии в статическом приближении [125].

Все вычисления были проведены в приближении метода функционала плотности (DFT) в базисе плоских волн, используя пакет Quantum Espresso [105]. В расчетах применялось приближение локальной плотности (LDA) и ультрамягкие псевдопотенциалы взаимодействия ядер с валентными электронами атомов углерода [127]. Были выбраны энергии обрезания 20 Ha для волновых функций и 160 Ha для плотности заряда. Мы использовали решетку волновых векторов  $8 \times 8 \times 8$  при релаксации кристалла, а также при вычислении плотности колебательных состояний и частот в центре зоны Бриллюэна. Сходимость полной энергии электронов задавалась параметром  $10^{-10}$  Ha.

### **4.3. Статическое квазигармоническое приближение**

Исследование температурной зависимости свойств материалов требует соответствующего учета движения атомов. В рамках DFT главным прорывом в этом направлении было создание метода молекулярной динамики [128]. Однако



при температурах значительно ниже температуры плавления более удобным и эффективным оказалось приближение, основанное на динамике решетки.

В гармоническом приближении свободная энергия кристалла является суммой статического вклада решетки, вычисляемого методом DFT, и динамического вклада, который определяется свободной энергией системы гармонических осцилляторов (фононов кристалла) [129]:

$$F(V_o, T) = E^{tot}(V_o) + F^{vib}(V_o, T), \quad (4.1)$$

$$F^{vib}(V_o, T) = \int d\omega g(\omega, V_o) \{ \hbar \omega / 2 + k_B T \ln [1 - \exp(-\hbar \omega / k_B T)] \}, \quad (4.2)$$

$E^{tot}(V_o)$  – энергия статической решетки с объемом примитивной ячейки  $V_o$ ,  $g(\omega, V_o)$  – фононная плотность на частоте  $\omega$ . Частоты фононов вычисляются в приближении теории возмущений функционала плотности (PDFT) [130].

В квазигармоническом приближении QHA [131] ангармонические эффекты, обусловленные тепловым расширением, учитываются зависимостью фононных частот от объема, и кроме того учитывается влияние квантовых эффектов на движение атомов, что существенно при температурах ниже температуры Дебая. В приближении QHA предполагается, что хотя квазигармонический межатомный потенциал  $\Phi$  изменяется с ростом температуры (Рис. 4.1), колебания остаются независимыми и эквивалентны системе невзаимодействующих гармонических осцилляторов, только с измененной частотой.

В QHA предполагается, что свободная энергия кристалла определяется подобным выражением, как и в случае гармонического приближения, но с учетом зависимости энергии статической решетки и фононной плотности состояний от объема [126]:

$$F(V, T) = E^{tot}(V) + F^{vib}(V, T), \quad (4.3)$$

$$F^{vib}(V, T) = \int d\omega g(\omega(V), V) \{ \hbar \omega(V) / 2 + k_B T \ln [1 - \exp(-\hbar \omega(V) / k_B T)] \}, \quad (4.4)$$

где  $E^{tot}(V)$  – полная энергия электронов в ячейке,  $\omega$  – частоты колебаний в ячейке. Первое слагаемое в интеграле (4.3) дает энергию нулевых колебаний. Вто-

рое слагаемое учитывает тепловую энергию колебательных возбуждений в кристалле.

Для определения объема ячейки и структурных параметров кристалла при некоторой температуре необходимо найти минимум свободной энергии при данной температуре, т.е. найти объем ячейки, для которого выполняется условие:

$$\frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \Big|_T = 0. \quad (4.5)$$

В статическом приближении условие (4.5) может быть найдено следующим образом. Сначала релаксируется структура кристалла при постоянных объемах ячейки  $V > V_0$ , где  $V_0$  – объем ячейки в равновесии при  $T = 0$  К. В результате мы получим зависимости  $E^{tot}(V)$  и  $P(V)$ , где  $P(V)$  – отрицательное давление, которое возникает в ячейке при релаксации кристалла при постоянном объеме  $V > V_0$ . Используя термодинамические соотношения, условие (4.3) можно представить как

$$\frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial E^{tot}(V)}{\partial V} + \frac{\partial F^{vib}(V, T)}{\partial V} \Big|_T = -P(V) - P^{vib}(V, T) \equiv 0, \quad (4.6)$$

т. е.

$$P(V) - P^{vib}(V, T). \quad (4.7)$$

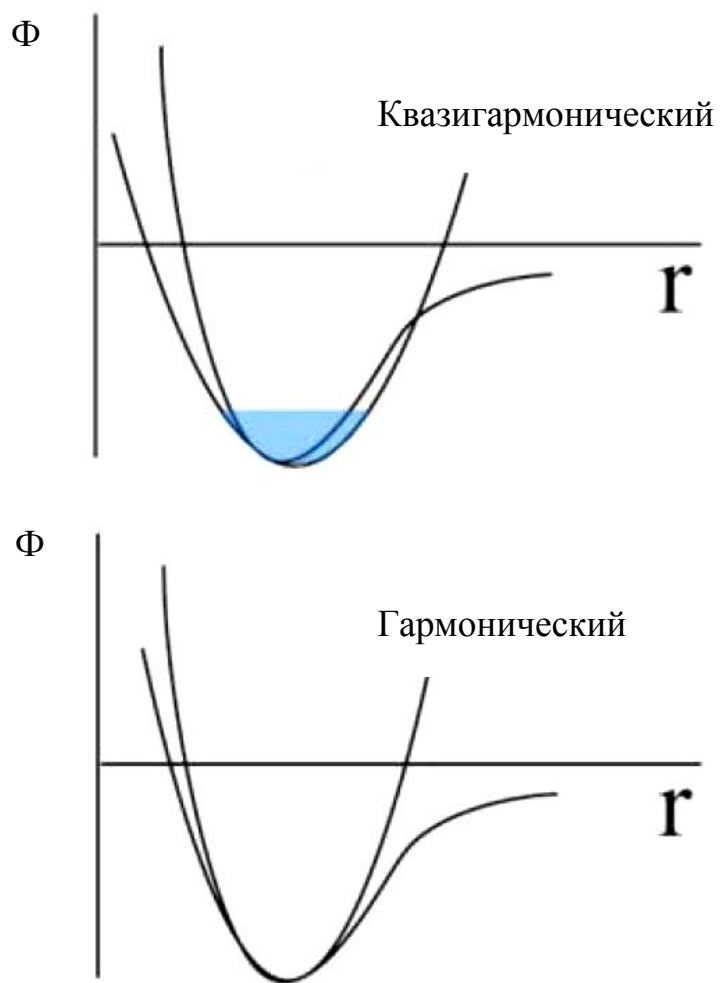


Рис. 4.1. Схематическое изображение различия между гармоническим и квази-гармоническим приближениями.

В статическом приближении предполагается [132], что поскольку структурные параметры и плотность колебательных состояний зависят только от объема ячейки, то структурные параметры и плотность  $g(\omega, V)$  кристалла при заданной температуре будут такими, как и в гармоническом кристалле при давлении и объеме ячейки, удовлетворяющие условию (4.7). Для нахождения  $V(T)$  мы должны предварительно вычислить не только  $E^{tot}(V)$  и  $P(V)$ , но и плотности колебательных состояний  $g(\omega, V)$  для различных  $V$ . Это позволяет нам для заданной температуры  $T$  вычислить  $F^{vib}(V, T)$  и, следовательно,  $P^{vib}(V, T)$ , а также найти удовлетворяющий условию (4.7) объем  $V$  для данной температуры и, следовательно, параметры решетки. Если к системе приложено внешнее давление  $P^{ext}$ , в левую часть условия (4.7) добавляется  $P^{ext}$ . Полученная зависимость  $V(T)$  позволяет вычислить коэффициент линейного теплового расширения для кубического кристалла с параметром решетки  $a$ :

$$\alpha(T) = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} \quad (4.8)$$

и вычислить колебательные частоты  $\omega(T)$  в центре зоны Бриллюэна. Полученная зависимость  $\omega(T)$  будет учитывать лишь один вклад в температурный сдвиг частоты  $\omega$ , обусловленный тепловым расширением.

#### **4.4. Зависимость объема ячейки и теплового кристалла от температуры [133]**

Постепенно увеличивая объем ячейки кристалла до  $\sim 1.06V_0$  (20 значений  $V > V_0$ ) при релаксации каждой ячейки при постоянном объеме и  $T = 0$  К, мы получили зависимость полной электронной энергии от объема  $E(V)$  (Рис. 4.2) и

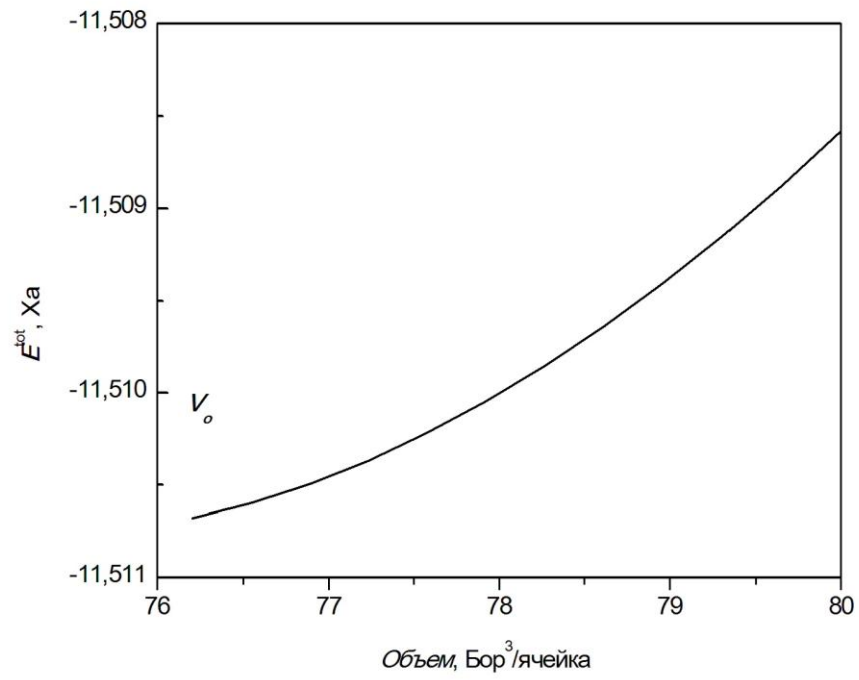


Рис. 4.2. Зависимость электронной энергии от объема ячейки

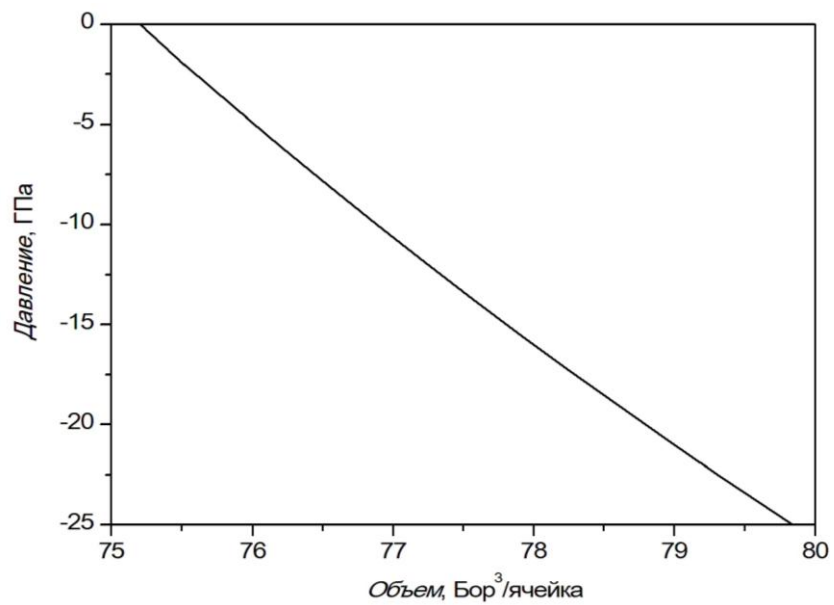


Рис. 4.3. Зависимость давления в ячейке от объема ячейки

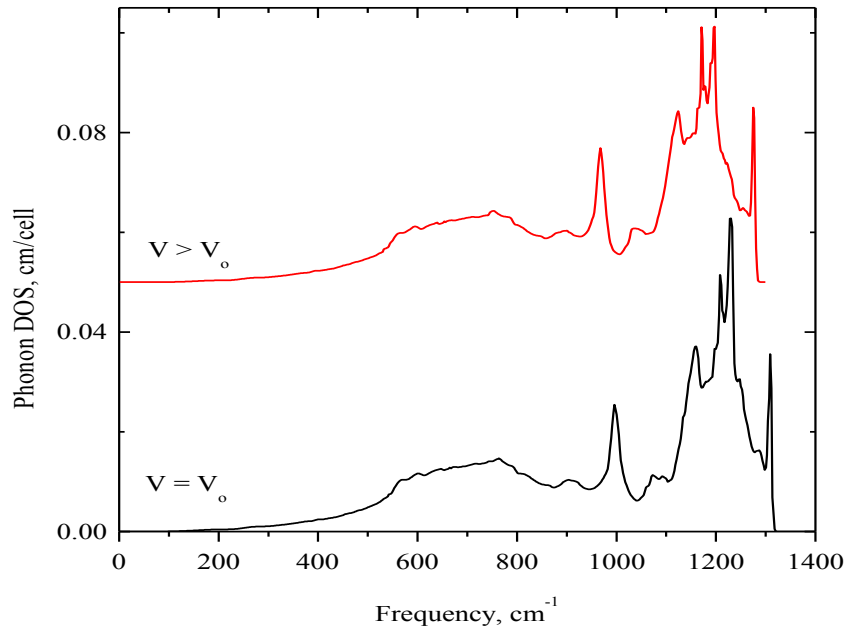


Рис. 4.4. Плотности колебательных состояний алмаза для двух случаев: и  $V = V_0$  и  $V > V_0$

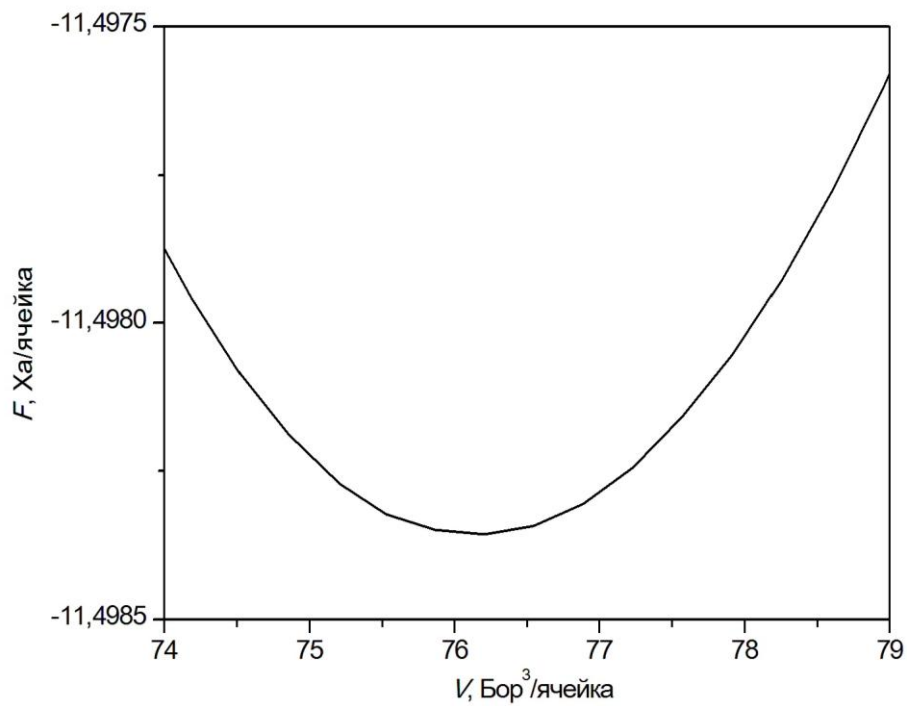


Рис. 4.5. Зависимость свободной энергии от объема ячейки

отрицательное давление  $P(V)$  (Рис. 4.3) в ячейке. Как оказалось, давление практически линейно растет по абсолютной величине с увеличением объема ячейки. Также для всех значений  $V > V_0$  была вычислена плотность колебательных состояний  $g(\omega, V)$  (Рис.4.4).

Существует два способа определения объема ячейки кристалла при заданной температуре в приближении QНА. В первом задавая температуру  $T_o = 500$  К и используя соотношения (4.3)-(4.6), вычисляется зависимость свободной энергии  $F(V, T_o)$  от объема ячейки при фиксированной температуре  $T_o$  (Рис.4.5). В принципе, зависимость  $F(V, T_o)$  имеет четкий минимум энергии при некотором объеме, для которого выполняется требуемое соотношение (4.5). Этот минимум энергии будет определять искомый объем ячейки кристалла при заданной температуре. Однако при высоких температурах вычисленная зависимость  $F(V, T_o)$  становилась настолько пологой, что сложно однозначно определить минимум.

Поэтому для проведения расчетов при любых температурах было удобнее определять минимум энергии, используя соотношение (4.7). При заданной температуре колебательный вклад  $F^{vib}(V, T_o)$  в свободную энергию практически линейно зависит от объема ячейки (Рис.4.6) и, следовательно, его производная –  $P^{vib}(V, T_o)$  слабо зависит от  $V$ , что показано на Рис.4.6 пунктиром. Пересечение зависимостей  $P(V)$  и  $-P^{vib}(V, T_o)$  определяет объем  $V$  ячейки кристалла при  $T_o = 500$  К в приближении QНА.

Полученная таким образом температурная зависимость объема ячейки алмаза представлена на Рис.4.7. Объем ячейки и, соответственно, параметры решетки слабо изменяются в области температур ниже комнатной. Этот результат согласуется с экспериментальными данными [55], а также с первопринципными расчетами [59], основанными на формализме Грюнайзена, и с результатами [61], полученными методом Монте-Карло, использующим эмпирический межатомный потенциал Герсоффа.

Отметим, при  $T = 0$  К колебательный вклад  $F^{vib}(V, T)$  в свободную энергию положителен и определяется вкладом нулевых колебаний (Рис.4.8). Он составляет около 0.1 % от полной электронной энергии  $E^{tot}$  и уменьшает полную свободную энергию  $F(V, T)$ . С ростом температуры положительный вклад  $F^{vib}(V, T)$  постепенно уменьшается и при  $T > 1400$  К становится отрицательным.

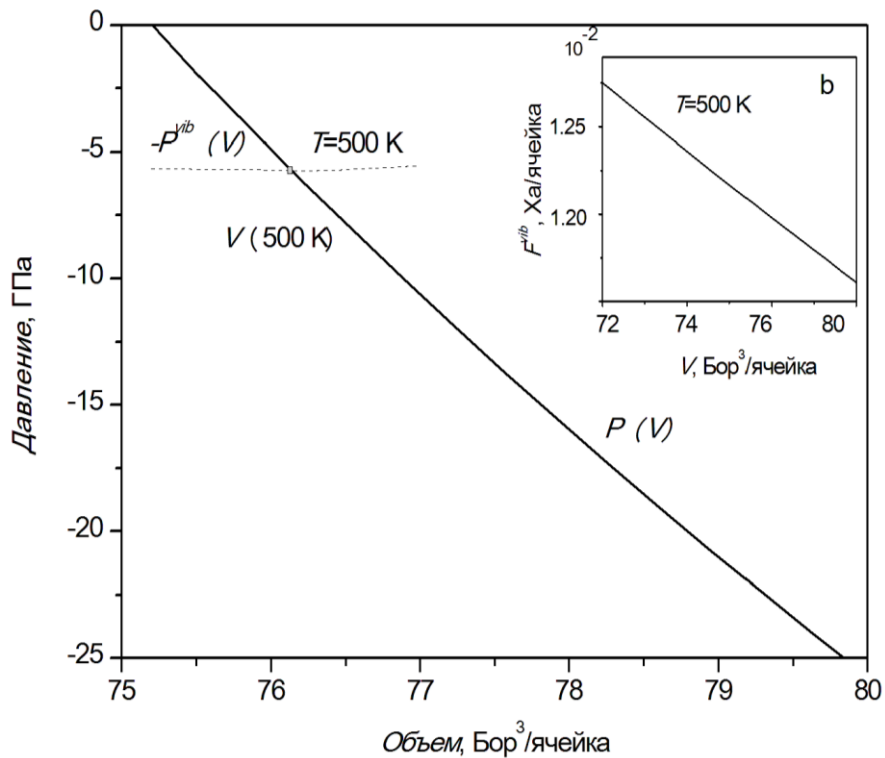


Рис. 4.6. Зависимости давления и колебательной части свободной энергии от объема ячейки алмаза. Сплошная линия – давление  $P(V)$ , пунктиром –  $-P^{vib}(V, T_o)$  при  $T_o = 500$  К. Вставка: колебательная часть ( $F^{vib}$ ) свободной энергии при 500 К



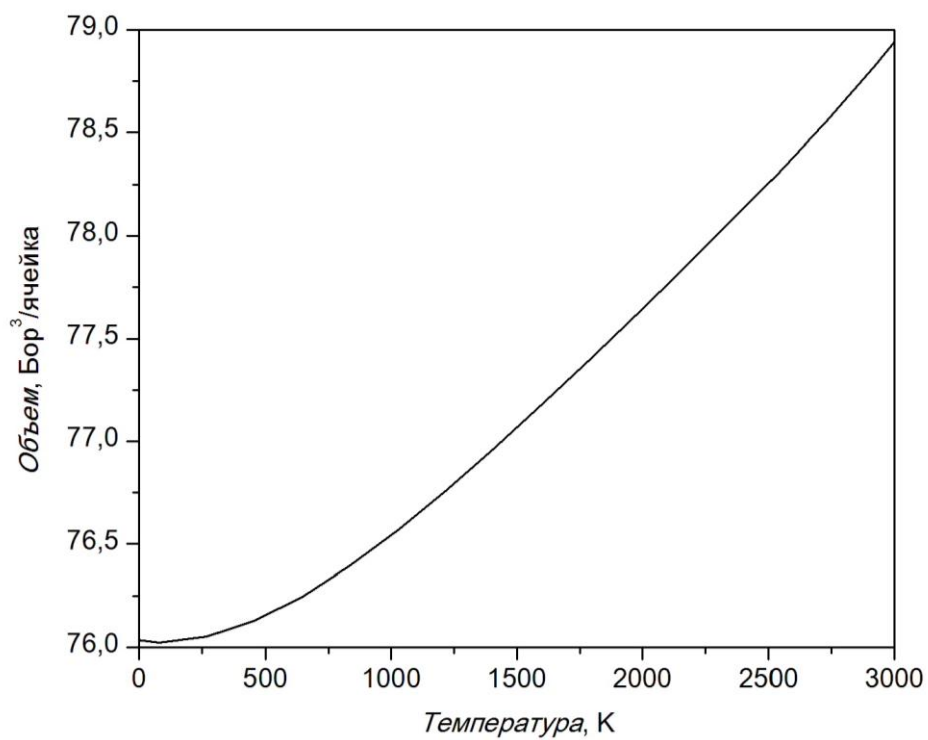


Рис. 4.7. Зависимость объема ячейки от температуры

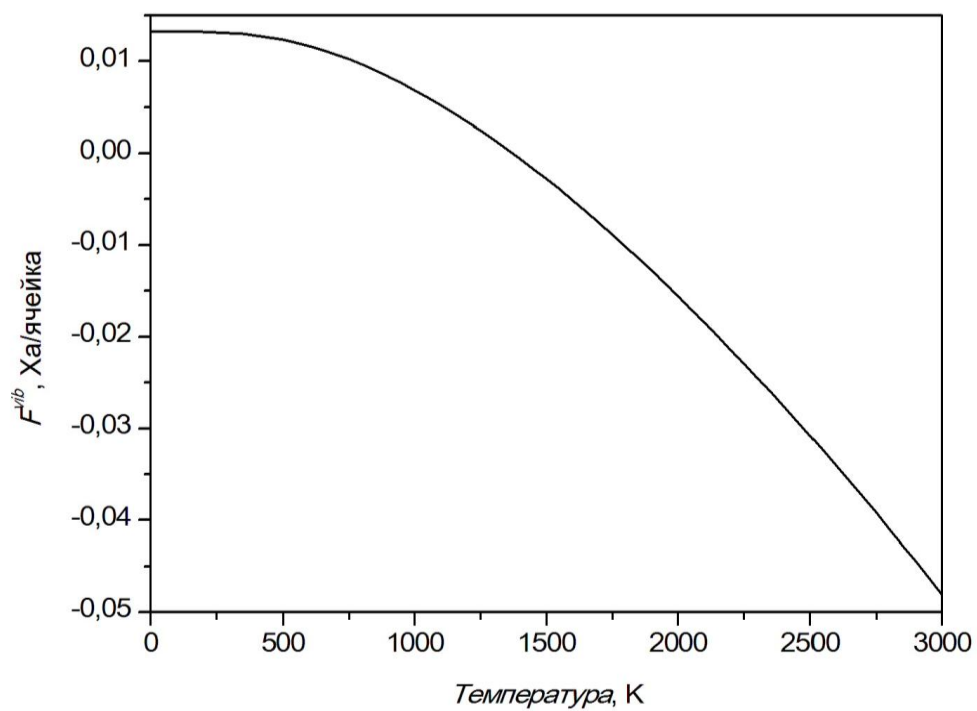


Рис. 4.8. Зависимость колебательного вклада в свободную энергию от температуры

Коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  был вычислен численным дифференцированием температурной зависимости параметра решетки  $a$  ( $a = (4V(T))^{1/3}$ ) согласно уравнению (4.6) и представлен на Рис.4.9. Ниже 1200 К вычисленная зависимость  $\alpha(T)$  хорошо коррелирует как с экспериментальными [55], так и с вычисленными другими методами [59,60] значениями коэффициента теплового расширения в алмазе. Выше 1200 К экспериментальные данные имеют тенденцию некоторого превышения расчетных данных. Одной из причин может быть начало заметного вклада ангармоничности в свободную энергию при высоких температурах [134], когда приближение QHA становится недостаточным.

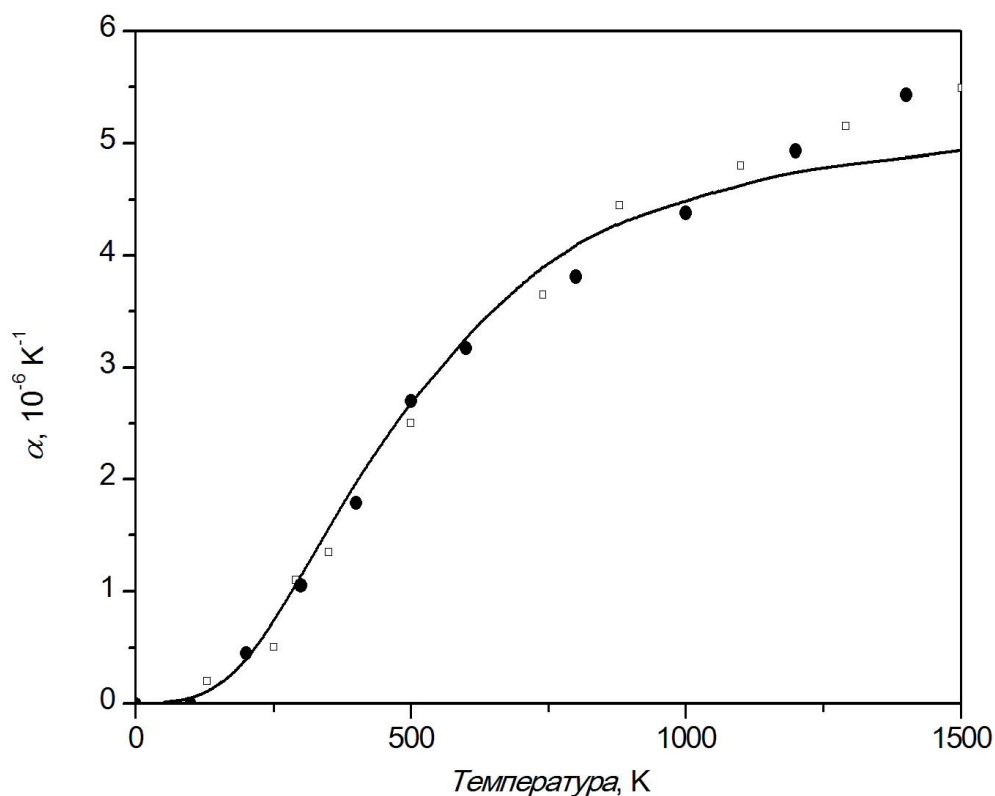


Рис. 4.9. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения: сплошная линия – расчет данной работы, заполненные кружки – экспериментальные данные [55], квадраты – вычисления методом Монте-Карло [61]

#### 4.5. Вычисление сдвига частоты трижды вырожденной оптической моды алмаза в центре зоны Бриллюэна в зависимости от температуры [133].

Для каждой температуры  $T_o$  и, соответственно, параметра решетки  $a(T_o)$  вычислялись частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна, используя приближение линейного отклика при анализе динамики решетки методом PDFT [135]. Получено, что с ростом температуры из-за теплового расширения решетки частота оптического колебания  $1332 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах КРС при комнатной температуре, испытывает низкочастотный сдвиг, который достигает  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  при 1000 К (Рис.4.10). Согласно экспериментальным данным [50-52,56], наблюдаемый сдвиг частоты при этой температуре почти в полтора раза больше. Это дополнительное смещение частоты может быть обусловлено ангармоническим взаимодействием фононов. С другой стороны, сдвиг частоты оптического фонона за счет теплового расширения решетки может быть определен также следующим образом [136]:

$$\Delta\omega(T) = \omega_o \left[ \exp\left(-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT'\right) - 1 \right], \quad (4.9)$$

где  $\omega_o$  – частота оптической моды при  $T = 0 \text{ К}$ ,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена для оптической моды  $\omega_o$ . Если воспользоваться экспериментальным значением  $\gamma = 1.12$  [137] и экспериментальными данными [7] для  $\alpha(T)$ , мы можем сопоставить вычисленный температурный сдвиг частоты оптического фонона из первых принципов (Рис.4.10, сплошная линия) и найденный из экспериментальных данных с помощью соотношения (4.9) (Рис.4.10, штрих-пунктирная линия). Как видно, эти зависимости близки при  $T < 1000 \text{ К}$ , но расходятся при более высоких температурах. Расхождение связано, скорее всего, с недостаточностью приближения Грюнайзена [136], в рамках которого получено соотношение (4.9), при высоких температурах.

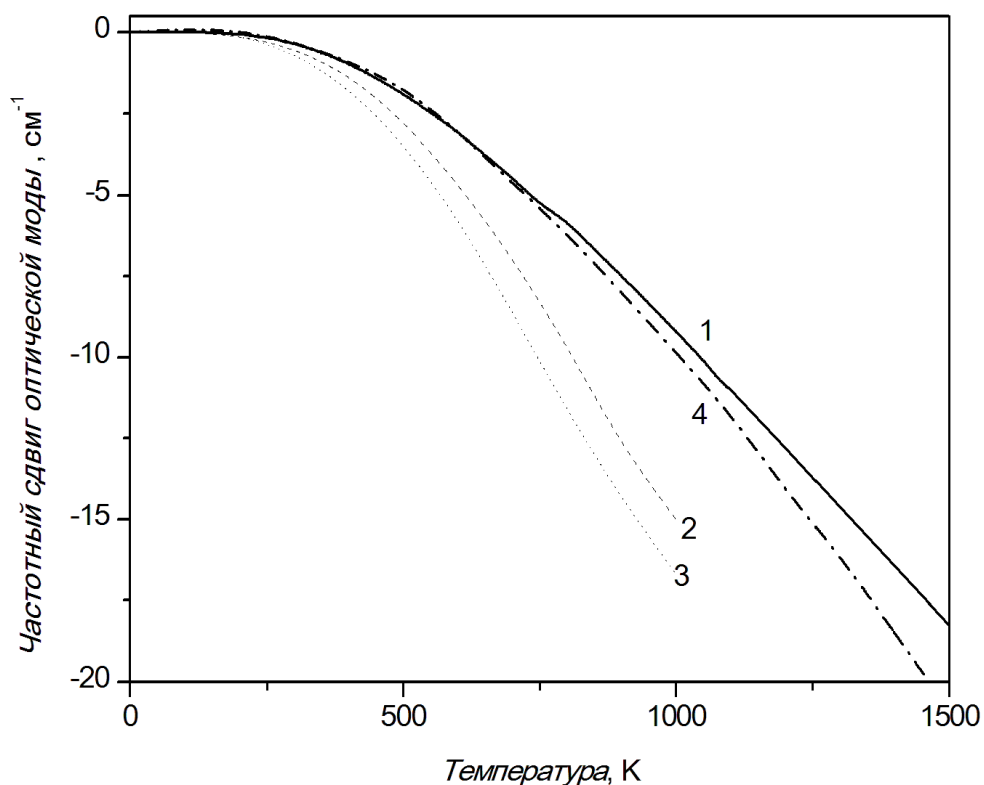


Рис. 4.10. Температурная зависимость частотного сдвига оптической моды в алмазе: 1 – расчет данной работы, 2 и 3 – экспериментальные данные работ [52] и [53], соответственно, 4 – вычисление по формуле (4.9), используя экспериментальные данные параметра Грюнайзена [137] и коэффициента теплового расширения [55].

#### 4.6. Выводы

1. Для 20 значений объема ячейки алмаза выполнены релаксации ячеек, получены зависимости электронной энергии от объема, давления в ячейках от объема и плотности колебательных состояний для каждого объема ячейки.

2. Используя квазигармоническое приближение, найдены зависимости объема ячейки алмаза и коэффициента теплового расширения от температуры.

3. Определена температурная зависимость оптической частоты за счет теплового расширения, и найдено, что его величина превышает вклад за счет ангармонического взаимодействия фононов в алмазе.

## Заключение

1. Систематически исследованы гексагональные модификации алмаза 2Н, 4Н, 6Н, 8Н методом функционала плотности. Вычисленные параметры ячеек всех политипов согласуются с экспериментальными данными. Показано, что в политипе 2Н существуют 2 типа различных по длине связей С-С, а в остальных политипах 3 типа связей, причем связи С-С вдоль гексагональной оси, как самые длинные, определяют максимальную твердость политипов. Вычислены упругие константы политипов, на основании которых оценены объемные модули и твердости в изотропном и анизотропном приближении. Показано, что различие анизотропной линейной сжимаемости, как и твердости, вдоль и перпендикулярно гексагональной оси может быть объяснено особенностями структуры политипов. Анизотропные твердости увеличиваются в ряду 2Н-8Н и приближаются к твердости кубического алмаза. Исследование анизотропных упругих модулей и твердости гексагональных политипов показало, что широко применяемое изотропное приближение дает результаты, не согласующиеся со структурой политипов.

2. Дана классификация центрозонных колебаний в гексагональных политипах алмаза 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н, а также вычислены их дисперсии вдоль симметричных направлений в зоне Бриллюэна и плотности колебательных состояний в приближении DFT. Обнаружено, что вдоль направления  $\Gamma$ -А, соответствующего гексагональной оси политипов, некоторые частоты фононов обращаются в ноль не только, когда волновой фонона равен нулю, но и при неравенстве нулю. Предположено, что это связано с одномерной несоразмерностью структуры политипов вдоль гексагональной оси. Определены параметры одномерной несоразмерности в каждом из политипов. Проведена оценка взаимодействия между бислоями в структуре политипов и найдено, что возможной причиной возникновения несоразмерности могут быть конкурирующие взаимодействия между бислоями.

3. Построены дисперсии фононов в схеме расширенных зон Бриллюэна, используя расчетные дисперсии, что способствовало отнесению по типам симметрии центровых колебаний в политапах 2Н, 4Н, 6Н, 8Н. Показано, что вычисленные частоты в центре зоны Бриллюэна политапов позволяют восстановить дисперсию акустических фононов кубического алмаза в направлении [111]. Сопоставление плотностей колебательных состояний политапов и алмаза выявило различие между ними, в частности исчезновение в политапах полосы, соответствующей LA максимуму в алмазе, и появление дополнительных полос.

б. 4. Исследованы свойства алмаза с примесями атомов азота. При легировании алмаза азотом в позиции замещения параметры кубической решетки увеличиваются, а упругие константы жесткости, модули упругости и скорости упругих волн уменьшаются. В азотсодержащем алмазе упругая анизотропия уменьшается, кристалл становится более изотропным и более эластичным. Твердость легированного азотом алмаза уменьшается. Исследование анизотропии модулей сдвига выявило недостаточность приближения изотропной среды для чистого и легированного азотом алмаза. Вычисленная анизотропия твердости алмаза подтвердила вывод экспериментальных исследований о том, что твердость грани (111) заметно выше, чем грани (100). Твердость алмаза при легировании азотом имеет тенденцию уменьшения анизотропии. Согласно расчетам, деформация решетки алмаза при внесении примеси имеет локальный характер; полоса  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в ИК спектрах азотсодержащего алмаза, обусловлена резонансным локальным колебанием азота, а полоса  $1344 \text{ см}^{-1}$  колебаниями атомов углерода вблизи примеси.

5. Вычислены структурные параметры алмаза с димерами атомов бора: длина связи В-В существенно длиннее не только длины связи С-С в алмазе, но и длины связи В-В в свободной молекуле В<sub>2</sub>. Наибольшие искажения приобретают углеродные тетраэдры, граничащие с димером. Присутствие димера бора не только вызвало низкочастотное смещение максимумов фононной плотности состояний (ФПС) алмаза, но и появление дополнительных полос  $540$  и  $1345 \text{ см}^{-1}$

<sup>1</sup>. Анализ парциальных ФПС атомов показал, что эти полосы обусловлены доминирующим вкладом атомов бора с небольшим вкладом только ближайших к димеру атомов углерода, причем валентные колебания В-В образуют полосу  $540 \text{ см}^{-1}$ , а колебания связи В-С полосу  $1345 \text{ см}^{-1}$ .

6. В квазигармоническом приближении вычислены температурные зависимости объема ячейки кубического алмаза, свободной энергии, колебательно-го вклада в свободную энергию, коэффициента теплового расширения и сдвига частоты оптического фонона в центре зоны Бриллюэна, учитывающего только тепловое расширение решетки алмаза. Найдено, что вклад температурного сдвига фонона за счет теплового расширения превышает вклад за счет ангармонического взаимодействия фононов. Расчеты показали, что вычисленная величина сдвига из первых принципов коррелирует со сдвигом, ожидаемым из экспериментальных данных в приближении Грюнайзена, и составляет большую часть полного температурного сдвига частоты оптического фонона, измеренного по спектрам комбинационного рассеяния света.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baroni S., Gironcoli S., Corso A., Giannozzi P. Phonons and related properties of extended systems from density-functional perturbation theory // *Rev. Mod. Phys.* 2001. Vol. 73. P. 515–562.
2. Jones R., Gunnarson O. The density functional formalism, its application and prospects // *Rev. Mod. Phys.* 1989. Vol. 61. P. 689–740.
3. Giannozzi P., Gironcoli S. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43, № 9. P. 7231–7242.
4. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // *Rev. Mod. Phys.* 1992. Vol. 64, № 4. P. 1045–1097.
5. Wang Z., Zhao Y., Zha C.-s., Xue Q., Downs R.T., Duan R.-G., Caracas R., Lao X. X-Ray Induced Synthesis of 8H Diamond // *Adv.Mater.* 2008. Vol. 20. P. 3303–3307.
6. Salehpour M.R., Satpathy S. Comparison of electron Bands of hexagonal and cubic diamond // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41. P. 3048–3052.
7. Wang S.Q., Ye H.Q. Ab initio elastic constants for the lonsdaleite phases of C, Si and Ge // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. Vol. 15. P. 5307–5314.
8. Das G.P. Atomistic simulation of epitaxial interfaces and polytypes // *Bull.Mater.Sci.* 1997. Vol. 20. P. 409–416.
9. Wang Z., Gao F., Li N., Qu N., Gou H., Hao X. Density functional theory study of hexagonal carbon phases // *J. Phys. Condens.* 2009. Vol. 21. P. 235401–235406.
10. Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C. Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. P. 05503–05504.



11. Mounet N., Marzari N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. P. 205214–14.
12. Gao G., Workum K.V., Shall J.D., Harrison J.A. Elastic constants of diamond from molecular dynamics simulations // *J. Phys. Condens. Matter*. 2006. Vol. 18. P. S1737–S1750.
13. Fu Z.-J., Ji G.-F., Chen X.-R., Gou Q.-Q. First-Principle Calculations for Elastic and Thermodynamic Properties of Diamond // *Commun. Theor. Phys*. 2009. Vol. 51. P. 1129–1134.
14. Blank V. D., Popov M., Lvova N., Gogolinsky K., Reshetov V. Nano-sclerometry measurements of superhard materials and diamond hardness using scanning force microscope with the ultrahard fullerite C60 tip // *J. Mater. Res*. 1997. Vol. 12. P. 3109–3114.
15. Born M., Oppenheimer J.R. Zur Quantentheorie der Molekeln // *Ann. Phys*. 1927. Vol. 389. P. 457–484.
16. Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev*. 1964. Vol. 136. P. B864–871.
17. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method // *Phys. Rev*. 1951. Vol. 81. P. 385–390.
18. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev*. 1965. Vol. 140. P. A1133–A1138.
19. Blohl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
20. Gonze X., Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55. P. 10355–10368.
21. Alfe D. PHON: a program to calculate phonons using the small displacement method/ Programm manual. 2005. P. 1–8.

22. Bundy F.P., Kasper J.S. Hexagonal Diamond—A New Form of Carbon // *J. Chem.Phys.* 1967. Vol. 46. P. 3437–3446.
23. Sharma A.K., Salunke H.G., Das G.P., Ayyub P., Multani M.S. Electronic structure of the 4H polytype of diamond // *J.Phys Condens. Matter.* 1996. Vol. 8. P. 5801–5809.
24. Wu B.R., Xu J. Total energy calculations of the lattice properties of cubic and hexagonal diamond // *Phys.Rev.* 1998. Vol. 57. P. 13355–13358.
25. Raffy C., Furthmüller J., Bechstedt F. Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations // *Phys.Rev. B.* 2002. Vol. 66. P. 075201–075210.
26. Bhargava S., Bist H. D., Sahli S., Aslam M., Tripathi H. B. Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. P. 1706–1708.
27. Kapil R., Mehta B.R., Vankar V.D. Growth of 8H polytype of diamond using cyclic growth/etch oxy-acetylene flame setup // *Thin Solid Films.* 1998. Vol. 312. P. 106–110.
28. Knight D.S., White W.B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* 1989. Vol. 4. P. 385–393.
29. He H., Sekine T., Kobayashi T. Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. P. 610–612.
30. Smith D.C., Godard G. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy // *Spectrochim. Acta.* 2009. Vol. 73. P. 428–435.
31. Karczewska A.T. Diamonds in meteorites – Raman mapping and cathodoluminescence studies // *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 2010. Vol. 43. P. 94–107.
32. Denisov V.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Aksenenkov V.V., Kirichenko A.N., Kuzmin N.V., Kulnitskiy B.A., Perezhugin I.A., Blank V.D. First-principles, UV Raman, X-ray diffraction and TEM study of the

structure and lattice dynamics of the diamond–lonsdaleite system // *Diamond&Relat.Mater.* 2011. Vol. 20. P. 951–953.

33. Burgos E., Halac E., Bonadeo H. A semi-empirical potential for the statics and dynamics of covalent carbon systems // *Chem.Phys.Lett.* 1998. Vol. 298. P. 273–278.

34. Wu B.R. Structural and vibrational properties of the 6H diamond: First-principles study // *Diamond&Relat.Mater.* 2007. Vol. 16. P. 21–28.

35. Thonke K. The boron acceptor in diamond // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. Vol. 18. P. S20–S26.

36. Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J. Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond // *Phys. Rev.* 1959. Vol. 115. P. 1546–1552.

37. Umezawa H., Takenauchi T., Takano Y., Kobayashi K., Nagao M., Sakaguchi I., Tachiki M., Hatano T., Zhong G., Tachiki M., Kawarada H. Advantage on superconductivity of heavily boron-doped (111) diamond films // *arXiv:cond-mat/0503303*. 2005. P. 1–22.

38. Goss J.P., Briddon P. R. Deep hydrogen traps in heavily B-doped diamond // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68, № 23. P. 235209–1–10.

39. Chen Y.H., Hu C.-T., Lin I.-N. Defect structure and electron field-emission properties of boron-doped diamond films // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75, № 1. P. 2857–2859.

40. Bourgois E., Bustarret E., Achatz P., Omnes F., Blase X. Impurity dimers in superconducting B-doped diamond : Experiment and first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74, № 9. P. 094509–1–8.

41. Bustarret E., Gheeraert E., Watanabe K. Optical and electronic properties of heavily boron-doped homoepitaxial diamond // *Phys. Stat. Sol.* 2003. Vol. a199, № 1. P. 9–18.

42. Bachelet G.B., Baraff G.A., Schlüter M. Defects in diamond: the unrelaxed vacancy and substitutional nitrogen // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 24. P. 4736–4744.

43. Kajihara S.A., Antonelli A., Bernholc J., Car R. Nitrogen and potential n-tupe dopants in diamond // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 66. P. 2010–2013.
44. McSkimin H.J., Andreath J.P. Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature // *J. Appl. Phys.* 1972. Vol. 43. P. 2944–2948.
45. Grimsditch M.H., Ramdas A.K. Brillouin scattering in diamond // *Phys. Rev. B.* 1975. Vol. 11. P. 3139–3148.
46. Zouboulis E.S., Grimsditch M., Ramdas A.K., Rodriguez S. Temperature dependence of the elastic moduli of diamond: A Brillouin-scattering study // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57. P. 2889–2896.
47. Wang S.-F., Hsu Y.-F., Pu J.-C., Sung J.C., Hwa L.G. Determination of acoustic wave velocities and elastic properties for diamond and other hard materials // *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 85. P. 432–437.
48. Valdez M.N., Umemoto K., Wentzcovich R.M. Elasticity of Diamond at High Pressures and Temperatures // *arxiv1205.4227v1 [cond-mat.mtrl-sci]* 18 May 2012. P. 1–10.
49. Goss J.P., Briddon P.R. Theory of boron aggregates in diamond: first-principles calculation // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73, № 8. P. 085204–1–8.
50. Anastassakis E., Hwang H.C., Perry C.H. // *Phys. Rev. B.* 1971. Vol. 4. P. 2493.
51. Borer W.J., Mitra S.S., Namjoshi K.V. Line shape and temperature dependence of the first order Raman spectrum of diamond // *Solid State Commun.* 1971. Vol. 9. P. 1377–1381.
52. Zouboulis E.S., Grimsditch M. Raman scattering in diamond up to 1900 K // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43. P. 12490–12493.
53. Cui J.B, Amtmann K., Ristein J.,Ley L. Noncontact temperature measurements of diamond by Raman scattering spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. P. 7929–7933.

54. Liu M.S., Bursill L.A., Praver S., Beserman R. Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. P. 3391–3395.
55. Warren J.L., Yarnell J.L., Dolling G., Cowley R.A. Lattice dynamics of diamond // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 158. P. 805–808.
56. Slack G.A., Bertram S.F. Thermal expansion of some diamondlike crystals // *J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 46. P. 89–98.
57. Herchen H., Capelli M.A. First-order Raman spectrum of diamond at high temperatures // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 11740–11743.
58. Pavone P., Karch K., Schütt O., Widl W., Strauch D., Giannozzi P., Baroni S. Ab-initio lattice dynamics of diamond // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48. P. 3156–3163.
59. Mounet N., Marzari N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. P. 205214–205228.
60. Herrero C.P., Ramírez R. Structural and thermodynamic properties of diamond: A path-integral Monte Carlo study // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 63. P. 024103–0241013.
61. Ramírez R., Herrero C.P. A path-integral molecular dynamics simulation of diamond. arXiv:cond-mat/0606028.
62. Lang G., Karch K., Schütt O., Pavone P., Mayer A.P., Wehner R.K., Strauch D. Anharmonic line shift and linewidth of the Raman mode in covalent semiconductors // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. P. 6182–6188.
63. Cowley R.A. Raman scattering from crystals of the diamond structure // *J. Phys.* 1965. Vol. 26. P. 659–667.
64. Spear K.E., Phelps A.W., White W.R. Diamond polytypes and their vibrational spectra // *J.Mater.Res.* 1990. Vol. 5. P. 2277–2285.

65. Frenklach M., Kematick R., Huang D., Howard W., Spear K.E., Helps A.W., Koba R. Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase // *J.Appl.Phys.* 1989. Vol. 66. P. 385–399.

66. Gao F.M. Theoretical model of intrinsic hardness // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73. P. 132104–4.

67. [hppt://www.abinit.org](http://www.abinit.org).

68. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.

69. Page Y.L., Saxe P. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 174103–174108.

70. Page Y.L., Saxe P. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 104104–104114.

71. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные вычисления структурных и упругих свойств, анизотропии и твердости азотсодержащего алмаза // *Кристаллография.* 2014. Vol. 59, № 1. P. 94–98.

72. Nye J.F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices.* Oxford, U.K.: Oxford Univ. Press., 1985. P. 352.

73. Hill R. The elastic behavior of crystalline aggregate // *Proc. Phys. Soc. A.* 1952. Vol. 65. P. 349–354.

74. Wu Z. -j., Zhao E.-j., Xiang H.-p., Hao X.-f., Liu X.-j., Meng J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76. P. 054115–15.

75. Tromans D. Elastic anisotropy of HCP metal crystals and polycrystals // *Int. J. Res. App. Sci.* 2011. Vol. 6. P. 462–483.

76. Niu H., Wei P., Sun Y., Chen X.-Q., Franchini C., Li D., Li Y. Electronic, optical, and mechanical properties of superhard cold-compressed phases of carbon // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 031901–031903.

77. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Ab initio механические свойства гексагональных политипов алмаза и их связь со структурой политипов // Сборник тезисов докладов школы-семинара молодых ученых центрального региона “Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов”, 2013г., пос. Андреевка Московской обл. 2013. Р. 12–17.

78. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Исследование структурных и механических свойств гексагональных модификаций алмаза из первых принципов // Тезисы VII Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 17-21 июня 2013. 2013. Р. 105.

79. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные исследования структурных, упругих и колебательных свойств гексагональных политипов алмаза // Изв. вузов. Химия и хим. технология. Р. Принята к печати.

80. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные вычисления структурных и механических свойств гексагональных модификаций алмаза // Кристаллография. Р. Направлена в печать.

81. Righi M.C., Pignedoli C. A., Borghi G., Di Felice R., Bertoni C. M., Cattelani A. Surface-induced stacking transition at SiC (0001) // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 045320–045327.

82. Stewart G.R. Measurement of low-temperature specific heat. Rev Sci Instrum // Rev. Sci. Instruments. 1983. Vol. 54. P. 1–11.

83. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Динамика решетки и несоизмерность структур гексагональных политипов алмаза // Оптика и спектроскопия. Р. Направлена в печать.

84. Иванова Т.А. Первопринципные исследования динамики решетки и несоизмерности структуры гексагональных политипов алмаза // Сборник трудов V Всероссийской молодежной конференции по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, 10-15 ноября 2013г. Москва, ФИАН. 2013. Р. 106.

85. Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. Под ред. Г.Н. Жижины. М.: Наука, 1984. P. 232.
86. Уилкинсон Г.Р. Применение спектров комбинационного рассеяния. Гл. 5, под ред. А. Андерсона. М.: Мир, 1977. P. 586.
87. Currat R., Janssen T. Excitations in Incommensurate Crystal Phases // *Solid State Phys.* 1988. Vol. 41. P. 201–302.
88. Janssen T. Incommensurate Phases in dielectrics. Fundamental. Part 1, Chapt. 3, ed.R. Blinc and A.P. Levanyuk. 1986. P. 402.
89. Bechstedt F., Käckell P., Zywietz A., Karch K., Adolph B., Tenelsen K., Furthmüller J. Polytypism and properties of silicon carbide // *Phys.Stat.Sol.* 1997. Vol. 202. P. 35–62.
90. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. P. 472.
91. Xie J., Chen S.P., Tse J.S., De Gironcoli S., Baroni S. High-pressure thermal expansion, bulk modulus, and phonon structure of diamond // *Phys.Rev. B.* 1999. Vol. 60. P. 9444–9449.
92. Windl W., Pavone P., Karch K., Schütt O., Strauch D., Giannozzi P., Baroni S. Second-order Raman spectra of diamond from ab initio phonon calculations // *Phys.Rev. B.* 1993. Vol. 48. P. 3164–3170.
93. Briddon P.R., Jones R. Theory of impurities in diamond // *Physica B.* 1993. Vol. 185. P. 179–189.
94. Nye J.F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices.* Oxford, U.K.: Oxford Univ. Press., 1985. P. 352.
95. Wu Z. -j., Zhao E.-j., Xiang H.-p., Hao X.-f., Liu X.-j., Meng J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76. P. 054115–15.
96. Date E.H.F., Andrews K.W. Anisotropic and composition effects in the elastic properties of polycrystalline metals // *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D).* 1969. Vol. 2, № 2. P. 1373–1381.



97. Prihodko M., Miao M.S., Lambrecht W.R.L. Pressure dependence of sound velocities in 3C-SiC and their relation to the high-pressure phase transition // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66. P. 125201–125206.

98. Sosso G.S., Caravati S., Gatti C., Assoni S., Bernasconi M. J. Vibrational properties of hexagonal Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> from first principles // *J. Phys. Condens. Matter*. 2009. Vol. 21. P. 245401–245406.

99. Umari P., Gonze X., Pasquarello A. Concentration of small ring structures in vitreous silics from first-principles analysis of the Raman spectrum // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 2. P. 027401–027404.

100. Gonze X., Lee C. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors and interatomic force constants from density-functional theory // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55. P. 10355–10368.

101. Giacomazzi L., Umari P., Pasquarello A. Medium-range structure of vitreous SiO<sub>2</sub> obtained through first-principles investigation of vibrational spectra // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. P. 064202–064218.

102. Putrino A., Parrinello M. Anharmonic Raman spectra in high-pressure ice from ab-initio simulation // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 88. P. 176401–176404.

103. Lazerri M., Mauri F. First-principles calculation of vibrational Raman spectra in large systems: signature of small rings in crystalline SiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90. P. 036401–036404.

104. Giustino F., Pasquarello A. First-principles theory of infrared absorption spectra at surfaces and interfaces: application to the Si(100): H<sub>2</sub>O surface // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 075307–075311.

105. URL: <http://www.quantum-espresso.org>.

106. Ivanova T.A., Mavrin B.N. Effect of nitrogen impurity on the structural, mechanical and phonon of diamond from first-principle study // *B. Abstr. XXV IUPAP Conf. Comput. Physics, August 20-24, 2013, Moscow, Russ.* 2013. P. 129.

107. Иванова Т.А. Исследование структуры и динамики решетки алмаза, содержащего атомы азота // *Труды 53-й научной конференции МФТИ*

“Современные проблемы фундаментальной и прикладных наук”. Часть IV Молекулярная и биологическая физика. 2010. Р. 140–141.

108. Иванова Т.А. Первопринципные исследования структуры и динамики решетки алмаза с примесью азота // Труды 54-й научной конференции МФТИ “Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе”. Проблемы современной физики. 2011. Р. 93–95.

109. Иванова Т.А. Первопринципные исследования структурных и колебательных свойств алмаза, содержащего атомы азота // Материалы VII Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2010г. Сборник статей под ред. академика РАН Ю.В. Цветкова и др. - М. Интерконтакт Наука. 2010. Р. 188–189.

110. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Механические и колебательные свойства легированного азотом алмаза // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Vol. 56, № 7. Р. 67–71.

111. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные вычисления структурных и упругих свойств, анизотропии и твердости азотсодержащего алмаза // Кристаллография. 2014. Vol. 59, № 1. Р. 103–107.

112. Ivanova T.A., Mavrin B.N. Effect of nitrogen impurity on the structural, mechanical and phonon properties of diamond from first-principle study // J. Phys. Conf. Ser. Р. Принята к печати.

113. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные исследования влияния примеси азота на структурные, упругие и колебательные свойства азота // Сборник тезисов докладов 8-й международной конференции “Углерод фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 25-28 сентября, МО, г.Троицк. 2012. № 204-207. Р. 204–207.

114. Francisco E., Blanco M.A., Sanjurjo G. Atomistic simulation of SrF<sub>2</sub> polymorphs // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. Р. 094107–094109.

115. Pugh S.F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // *Philos. Mag.* 1954. Vol. 45. P. 823–843.
116. Zener C. *Elasticity and anelasticity of metals*. Chicago: University of Chicago Press., 1948. P. 170.
117. Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y. Intrinsic Correlation between Hardness and Elasticity in Polycrystalline Materials and Bulk Metallic Glasses // *arXiv* 1102.4063v1 [cond-mat.mtrl-sci] 20 Feb 2011. P. 1–10.
118. Niu H., Wei P., Sun Y., Chen X.-Q., Franchini C., Li D., Li Y. Electronic, optical, and mechanical properties of superhard cold-compressed phases of carbon // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 031901–031903.
119. Zaitsev A.M. *Optical properties of diamond. A Data Handbook*. Springer, 2001. P. 486.
120. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные исследования структуры и динамики решетки алмаза, содержащего димеры атомов бора // *Перспективные материалы*. 2010. Vol. 8. P. 155–158.
121. Краснов К.С., Филиппенко, Н.В. Бобкова В.А. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1974. P. 448.
122. Parlinski K. First-principle lattice dynamics and thermodynamics of crystals // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. Vol. 92. P. 012009–1–5.
123. Alfè D., Price G.D., Gillan M.J. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, № 4. P. 045123–1–16.
124. Cerdeira F., Buchenauer C. J., Pollak F. H., Cardona M. Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond- and zinc-blende-type semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, № 2. P. 580–593.
125. Francisco E., Blanco M.A., Sanjurjo G. Atomistic simulation of SrF<sub>2</sub> polymorphs // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 094107–094116.
126. Wallace D.C. *Thermodynamics of crystals*. New York, 1998. P. 512.

127. Vanderbilt D., Louie S.G., Cohen M.L. Calculation of anharmonic phonon couplings in C, Si, and Ge // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. P. 8740–8747.
128. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 55. P. 2471-2474.
129. Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H., Ipatova I.P. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. 2<sup>nd</sup> ed. (Academic, New York, 1971).
130. Fleszar A., Gonze X. First-principles thermodynamical properties of semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 64, P. 2961-2962.
131. Allen R.E., de Wette F.W. Calculation of Dynamical Surface Properties of Noble-Gas Crystals. I. The Quasiharmonic Approximation // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 179. P. 873-886.
132. Carrier P., Wentzcovitch R., Tsuchiya J. First-principles prediction of crystal structures at high temperatures using the quasiharmonic approximation // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. P. 064116–064121.
133. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Температурная зависимость теплового расширения и частотного сдвига оптических фононов в алмазе из первых принципов // *ФТТ*. 2013. Vol. 55, № 1. P. 143–146.
134. Wu Z. Calculating the anharmonic free energy from first principles // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 172301–172305.
135. Giannozzi P., de Gironcoli S., Pavone P., Baroni S.. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 7231–7242.
136. Postmus C., Ferraro J.R., Mitra S.S. Pressure Dependence of Infrared Eigenfrequencies of KC1 and Kbr // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 174. P. 983–987.
137. Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M. Effect of uniaxial stress on the one-center optical phonon of diamond // *Phys. Rev. B*. 1978. Vol. 18. P. 901–904.