

ИВАНОВА Татьяна Алексеевна

**Исследование структурных, механических и
колебательных свойств гексагональных модификаций
алмаза и алмаза с примесями
методом функционала плотности**

Специальность: 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Отделе спектроскопии твёрдого тела
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
МАВРИН Борис Николаевич,
ИСАН, главный научный сотрудник отдела
спектроскопии твёрдого тела

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
ЧЕРНОЗАТОНСКИЙ Леонид Александрович,
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН,
главный научный сотрудник

кандидат физико-математических наук,
СТАРИКОВ Сергей Валерьевич,
Объединённый институт высоких температур РАН,
заведующий лабораторией конденсированного
состояния

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физический институт
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Защита диссертации состоится “24” декабря 2015 г. в 14 час. 00 мин. на заседа-
нии диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии
наук (ИСАН) по адресу: 142190, г. Москва г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института спектроскопии и
на сайте ИСАН по адресу: http://isan.troitsk.ru/ru/diss_sovet.php.

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на ад-
рес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый ад-
рес, телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой
является указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о по-
рядке присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан “ ____ ” ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физ.-мат. наук



Каримуллин К.Р.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

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, 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 Хохенберга-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 и колебательных свойств гексагональных модификаций алмаза и алмаза с примесями из первых принципов, используя метод функционала плотности в базе 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 базе 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 2H [7], 4H и 8H, 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 в приближении 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/см³. Азот в позиции замещения является донорной примесью в алмазе с энергией ионизации ~ 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.

Вышеизложенное обуславливает **актуальность** темы исследования.

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.

Научная новизна

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. Установлено, 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 алмаза показано, что твердость грани (111) превышает твердость грани (100) как в чистом, так и в алмазе, 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 оценки величины вклада теплового расширения решетки в смещение частоты оптического фонона в зависимости от температуры и оценена величина сдвига частоты оптического фонона в алмазе.

Практическая и научная ценность работы

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

- Исследованы структурные и упругие свойства, анизотропия и твердость алмаза с примесями атомов азота. Вычислены спектры КРС и ИК поглощения азотсодержащего алмаза. Присутствие димера бора приводит не только к низкочастотному смещению максимумов плотности фононных состояний алмаза, но и к появлению дополнительных полос, обусловленных доминирующим вкладом атомов бора и небольшим вкладом только ближайших к димеру атомов углерода.
- Обнаружено, что величина температурного сдвига частоты фонона, обусловленного тепловым расширением, превышает вклад, обусловленный ангармоническим взаимодействием фононов. Вычисленная из первых принципов величина сдвига составляет большую часть величины полного температурного сдвига частоты оптического фонона, измеренного по спектрам комбинационного рассеяния света.

Достоверность полученных результатов

Все положения и выводы диссертации обоснованы, достоверность результатов обеспечивается надежностью использованных методов расчета и сопоставлением с экспериментальными данными.

Положения, выносимые на защиту

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 описание природы 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, позволивших установить характер влияния примесей в алмазе на упругие свойства; локальный характер деформации решетки алмаза при внесении примеси; а также что полоса $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в ИК спектрах азотсодержащего алмаза, обусловлена резонансным локальным колебанием азота, а полоса 1344 см^{-1} колебаниями атомов углерода вблизи примеси.

5. Метод 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, позволивший установить характер температурной зависимости частоты оптического фонона в алмазе; вклад температурного сдвига частоты фонона за счет теплового расширения превышает вклад за счет ангармонического взаимодействия фононов.

Личный вклад автора

Все результаты, полученные в диссертации, получены лично автором или в соавторстве с научным руководителем.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации содержатся в печатных публикациях. По материалам диссертации опубликованы 16 работ, из которых 8 статьи в реферируемых журналах из списка ВАК и 8 труды и тезисы научных

конференций. Результаты работы прошли апробацию на следующих российских и международных конференциях и школах:

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).

Объем и структура диссертационной работы

Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц и 34 рисунка. Список цитируемой литературы включает 129 наименований.

Основное содержание диссертации

Во Введении сформулированы основные задачи диссертационной работы, обоснованы актуальность и научная новизна проводимых исследований, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) представлено описание применяемого в работе метода DFT, псевдопотенциального приближения и динамики решетки в приближении 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, а также сформулирована постановка задачи.

Во второй главе «Структурные, упругие и колебательные свойства гексагональных политипов алмаза» 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.

Первопринципные вычисления были проведены с помощью пакета ABINIT [15]. Электронные энергии обмена и корреляции вычислялись в приближении локальной плотности (LDA).

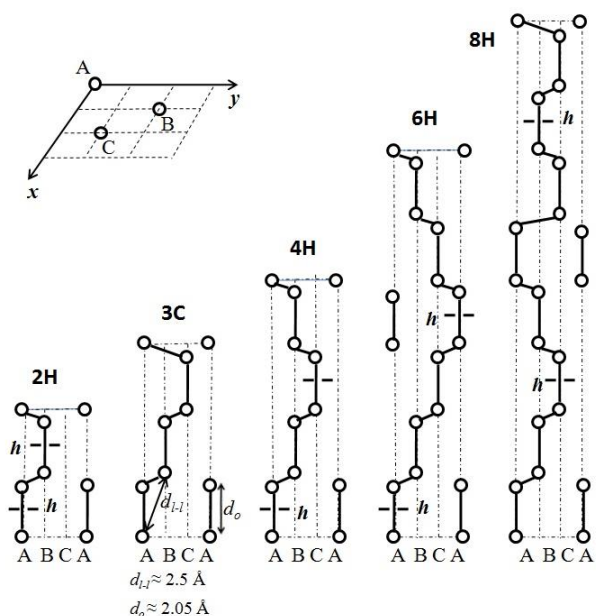


Рис. 1. Прimitивные ячейки политипов алмаза 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н (проекции вдоль гексагональной оси z). А, В и С – слои атомов в гексагональной ячейке, h – гексагональный слой в ячейке с плоскостью отражения.

Были оптимизированы энергии обрезания 15 На для волновых функций и 60 На 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. Для вычисления упругих констант применялся метод малых деформаций [16–18]. Для каждой деформации кристалл оптимизировался по внутренним степеням свободы атомов ячейки для достижения минимума полной энергии кристалла.

Для гексагональных политипов алмаза 2Н-8Н получены оптимизированные пара-

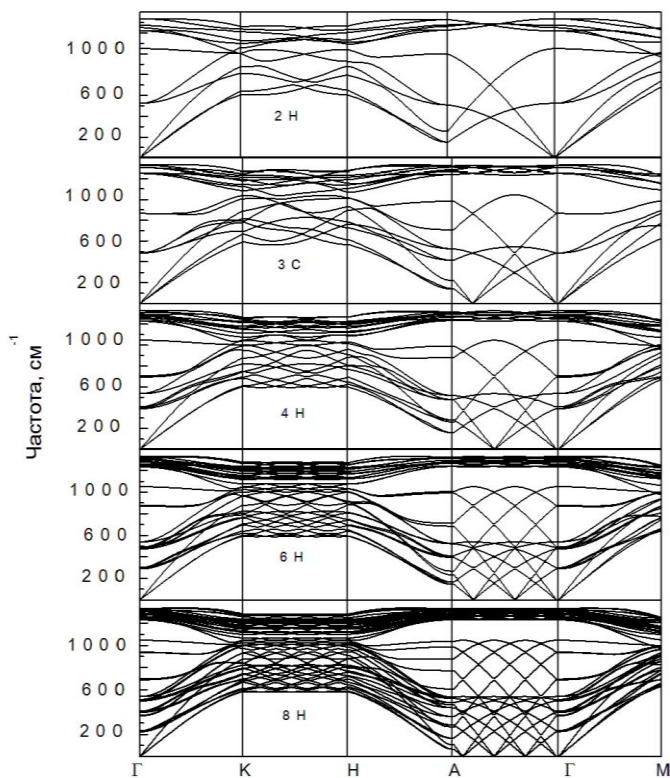


Рис. 2. Дисперсии фононов вдоль симметричных направлений гексагональной зоны Бриллюэна в политипах 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н.

Таблица 1. 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 σ , 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
σ	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

метры ячеек всех политипов в согласии с экспериментальными данными. Показано (рис.1), 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 (табл. 1), 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.

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 (рис.2) 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.

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 $m_{\max} \leq \text{int}(c_{\text{нН}}/2d_{l-1})$. Несоразмерность структуры характеризуется появлением модуляции в кристалле, параметр d_{0i} которой определяется волновыми векторами q_{0i} . Если волновые вектора q_{0i} выражаются в единицах $\pi/c_{\text{нН}}$, параметр одномерной модуляции d_{0i} в политипах определяется соотношением (табл.2):

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

В приближении модели Изинга проведена оценка взаимодействия между бислоем и соседними бислоями в структуре политипов и найдено, что возможной причиной возникновения несогласности могут быть конкурирующие взаимодействия между бислоями.

Используя расчетные дисперсии фононов, построены их дисперсии в схеме расширенных зон Бриллюэна, что способствовало отнесению по типам симметрии центрозонных колебаний в политипах. Вычисленные частоты фононов в центре приведенных зон политипов представлены на рис. 3, где они сопоставлены с вычисленной из первых принципов и экспериментальной [19] дисперсией акустических фононов кубического алмаза в направлении (111). Пока-

Таблица 2. Волновые вектора q_{0i} (в единицах $\pi/c_{\text{нН}}$, $c_{\text{нН}}$ – параметр ячейки политипа нН вдоль гексагональной оси), соответствующие нулевым частотам фононов вдоль направления Г-А, и параметры d_{0i} несогласной модуляции.

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

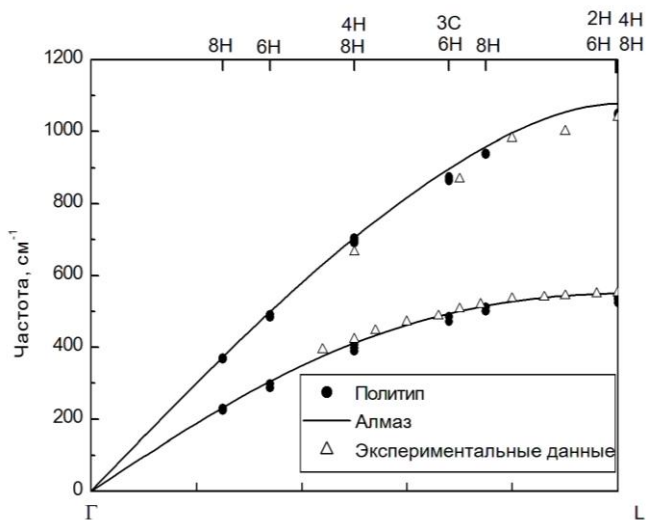


Рис. 3. Сравнение экспериментальной дисперсии акустических фононов в направлении Г-Л кубического алмаза с вычисленной из первых принципов (сплошные кривые) и с ожидаемыми оптическими частотами в центре зоны Бриллюэна в политипах 2Н, 3С, 4Н, 6Н и 8Н.

зано, что вычисленные частоты в центре зоны политипов позволяют восстановить дисперсию акустических фононов кубического алмаза.

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.

Третья глава «Влияние примеси азота и димеров бора на структурные, упругие и фононные свойства алмаза» посвящена исследованию алмаза с примесями: 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 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.

Первопринципные вычисления были проведены в базисе плоских волн, используя пакеты ABINIT [15] и Quantum-Espresso [20]. 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 $8 \times 8 \times 8$ при релаксации структуры кристаллов и $4 \times 4 \times 4$ 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 ($2 \times 2 \times 2$ 8-атомной элементарной ячейки алмаза), в которой один атом углерода замещался на атом азота, а затем структура суперячейки оптимизировалась в два этапа по положению атомов и параметру решетки для достижения минимума энергии. Для вычисления упругих констант применялся

метод малых деформаций. Для вычисления интенсивности спектра нерезонансного комбинационного рассеяния света и ИК спектра была написана программа, с использованием вычисленных из первых принципов производных компонент тензора диэлектрической восприимчивости, формы колебаний и эффективных зарядов Борна.

При легировании алмаза азотом в позиции замещения параметры кубической решетки увеличиваются (рис. 4), а упругие константы жесткости, модули упругости и скорости упругих волн уменьшаются (табл. 3). В азотсодержащем алмазе упругая анизотропия уменьшается, кристалл становится более изотропным и более эластичным. Твердость легированного азотом алмаза уменьшается.

Таблица 3. Упругие константы и модули упругости (в ГПа) в приближении изотропной среды для алмаза и кристалла NC_{63} .

		c_{11}	c_{12}	c_{44}	B	G	E	σ	A	k
Алмаз	Вычисление	1022	151	595	467	543	1174	0.081	1.37	1.16
	Эксперимент	1078	126	577	444	535	-	-	-	-
NC_{63}	Вычисление	1026	134	532	432	496	1076	0.084	1.19	1.15

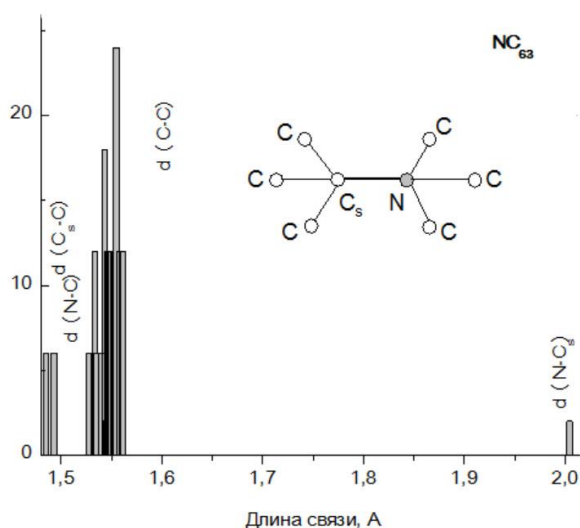


Рис. 4. Распределение по числу связей в зависимости от длин межатомных связей d в оптимизированном кристалле NC_{63} . Вставка: схематическое расположение ближайших атомов углерода вблизи атома азота.

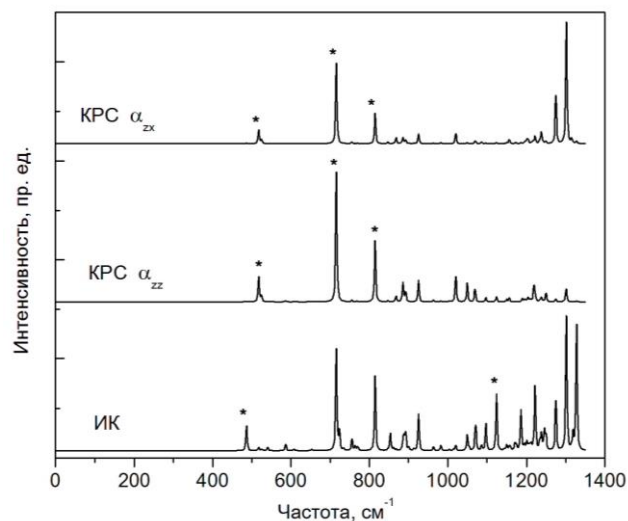


Рис. 5. Спектры КР и ИК поглощения кристалла NC_{63} . Частоты колебаний с наибольшим вкладом азота отмечены звездочкой.

Исследование анизотропии модулей сдвига (табл. 4) выявило недостаточность приближения изотропной среды для чистого и легированного азотом алмаза. Вычисленная анизотропия твердости алмаза подтвердила вывод экспериментальных исследований [14] о том, что твердость грани (111) заметно выше, чем грани (100). Твердость алмаза при легировании азотом имеет тенденцию уменьшения анизотропии.

Таблица 4. 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}	σ_{100}	σ_{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

В вычисленных спектрах КР (рис. 5) для кристалла алмаза с примесью атомов азота в геометрии рассеяния α_{xz} присутствуют интенсивные полосы вблизи 1300 см^{-1} . В спектрах ИК поглощения (рис.5) подтверждена наблюдаемая в эксперименте полоса вблизи 1100 см^{-1} в алмазах с примесью азота.

В кристалле алмаза с димерами атомов бора (рис. 6) длина связи В-В существенно длиннее не только длины связи С-С в алмазе, но и длины связи В-В в свободной молекуле B_2 . В кристалле B_2C_{62} наибольшие искажения приобретают углеродные тетраэдры, граничащие с димером.

Присутствие димера бора не только вызвало низкочастотное смещение максимумов плотности фононных состояний (ПФС) алмаза, но и появление дополнительных полос 540 и 1345 см^{-1} (рис. 7) . 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 см^{-1} , а колебания связи В-С полосу 1345 см^{-1} .

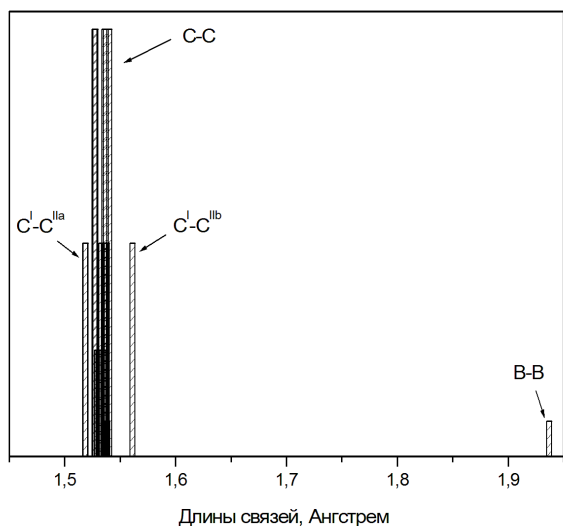


Рис. 6. Распределение длин межатомных связей в кристалле B_2C_{62} .

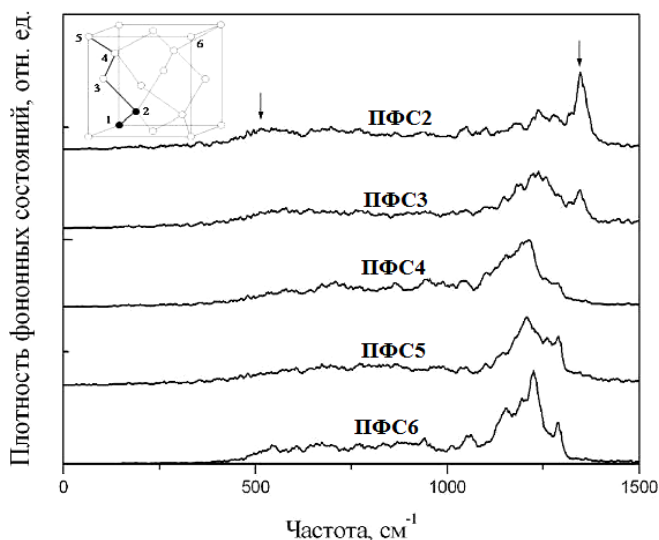


Рис. 7. Парциальные плотности фоновых состояний ПФС2 атомов бора (атом 2 на вставке) и ПФС3-ПФС6 атомов углерода (3-6) в ячейке кристалла B_2C_{62} .

В четвертой главе «Температурная зависимость теплового расширения и частоты оптических фононов в алмазе» представлено описание метода квазигармонического приближения, построены зависимости объема ячейки и теплового расширения кристалла от температуры, приведены результаты вычисления частотного сдвига трижды вырожденного оптического фонона в центре зоны Бриллюэна и сопоставлены с экспериментальными данными.

Все вычисления были проведены в приближении теории функционала плотности (DFT) в базисе плоских волн, используя пакет Quantum Espresso [20]. В расчетах применялось приближение локальной плотности (LDA) и ультрамягкие псевдопотенциалы взаимодействия ядер с валентными электронами атомов углерода [21]. 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.

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 K, а затем, используя вычисленную

температурную зависимость параметра ячейки алмаза $a(T)$, вычислить положение оптического фонона в центре зоны Бриллюэна из первых принципов в зависимости от температуры, сопоставить с экспериментальными данными и, таким образом, оценить вклад температурного расширения кристалла в полный температурный сдвиг частоты фонона.

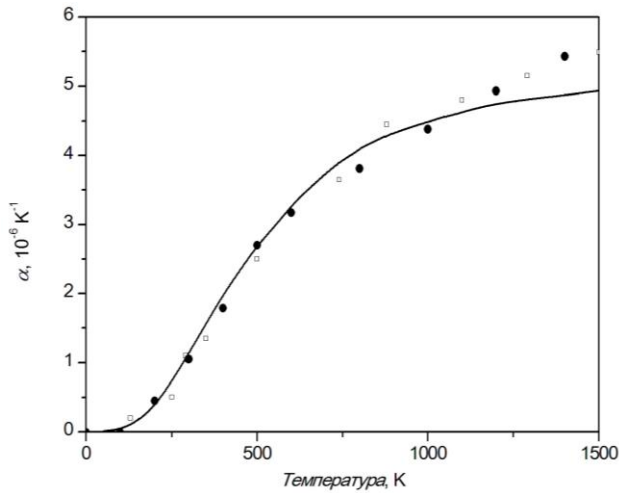


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения: сплошная линия – расчет данной работы, заполненные кружки – экспериментальные данные [22], квадраты – вычисления методом Монте-Карло [23]

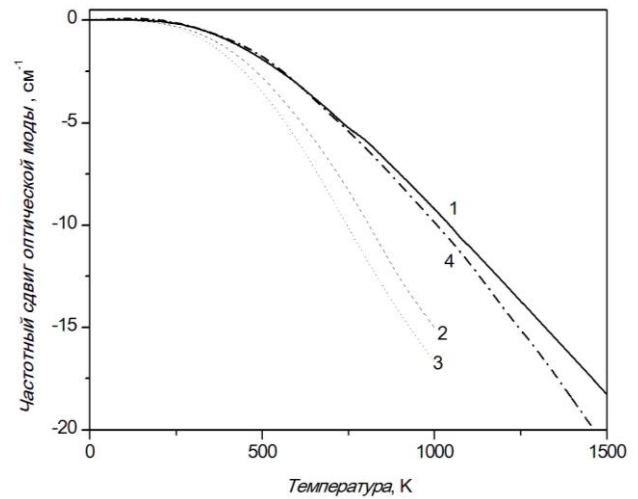


Рис. 9. Температурная зависимость частотного сдвига оптической моды в алмазе в центре зоны Бриллюэна: 1 – расчет данной работы, 2 и 3 – экспериментальные данные работ [24] и [25], соответственно, 4 – расчет, используя экспериментальные данные параметра Грюнайзена [26] и коэффициента теплового расширения [22].

Вычислены температурные зависимости объема ячейки, свободной энергии, колебательного вклада в свободную энергию, коэффициента теплового расширения (рис. 8) и сдвига частоты оптического фонона в центре зоны Бриллюэна, учитывающего только тепловое расширение решетки алмаза.

Найдено, что вклад температурного сдвига фонона (рис. 9) 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.

Основные результаты и выводы

В **Заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

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 Г-А, соответствующего гексагональной оси политипов, некоторые частоты фононов обращаются в ноль не только, когда волновой фонона равен нулю, но и при неравенстве нулю, что, по-видимому, 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 воз-

можной причиной возникновения несоответствия могут быть конкурирующие взаимодействия между бислоями.

3. Построены дисперсии фононов в схеме расширенных зон Бриллюэна, используя расчетные дисперсии, что способствовало отнесению по типам симметрии центрозонных колебаний в политипах 2Н, 4Н, 6Н, 8Н. Показано, что вычисленные частоты в центре зоны Бриллюэна политипов позволяют восстановить дисперсию акустических фононов кубического алмаза в направлении (111). 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.

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 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 В₂. 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 см^{-1} . 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 см^{-1} , а колебания связи В-С полосу 1345 см^{-1} .

6. В квазигармоническом приближении вычислены температурные зависимости объема ячейки кубического алмаза, свободной энергии, колебательного 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.

Публикации автора по теме диссертации

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.

5. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные исследования структурных, упругих и колебательных свойств гексагональных политипов алмаза// Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57. – № 5. – С. 32-39.

6. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Динамика решетки и несоизоморфность структур гексагональных политипов алмаза // Оптика и спектроскопия. – 2014. –Т. 117. – № 2. – С. 240-246.

7. T.A. Ivanova, B.N. Mavrin. Effect of nitrogen impurity on the structural, mechanical and phonon properties of diamond from first-principle study// Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – V. 510. – 012030-1-9.

8. Иванова Т.А., Маврин Б.Н. Первопринципные вычисления структурных и механических свойств гексагональных модификаций алмаза // Кристаллография. – 2015.– Т.60. – №2. С. 283-288.

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 фундаментальных 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 полиморфов 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", 2013 г., 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.

Цитируемая литература

1. Baroni S., de Gironcoli S., Corso A.D., Giannozzi P. Phonons and related properties of extended systems from density-functional perturbation theory // Rev. Mod. Phys. 2001. Vol. 73. P. 515–562.

2. Giannozzi P., Gironcoli S. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43, № 9. P. 7231–7242.

3. Jones R., Gunnarson O. The density functional formalism, its application and prospects // Rev. Mod. Phys. 1989. Vol. 61. P. 689–740.

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. First-principles studies of materials [Electronic resource] // The ABINIT group [Official website]. URL: <http://www.abinit.org> (accessed:19.10.2015).
16. 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.
17. 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.

18. 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.
19. Warren J.L., Yarnell J.L., Dolling G., Cowley R.A. Lattice dynamics of diamond // Phys. Rev. 1967. Vol. 158. P. 805–808.
20. Quantum ESPRESSO – an integrated suite of Open-Source computer codes for electronic-structure calculations and materials modeling at the nanoscale [Electronic resource] // The Quantum ESPRESSO group [Official website]. URL: <http://www.quantum-espresso.org> (accessed:19.10.2015).
21. 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.
22. Slack G.A., Bertram S.F. Thermal expansion of some diamondlike crystals // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P. 89–98.
23. Ramírez R., Herrero C.P. Structural and thermodynamic properties of diamond: A path-integral Monte Carlo study. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 63. P. 024103.
24. 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.
25. Liu M.S., Bursill L.A., Prawer S., Beserman R. Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 3391–3395.
26. 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.