

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗА

© В.А.Верязов, А.М.Добротворский, А.В.Леко, Р.А.Эварестов

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 22 июня 1995 г.)

Используя новую схему расчета электронной структуры кристаллов, основанную на приближении ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), мы рассчитали поверхности потенциальной энергии алмаза. На их основе изучены и сопоставлены с экспериментом такие упругие свойства, как модули упругой жесткости, угловые зависимости фактора анизотропии модуля Юнга, коэффициенты Пуассона, температура Дебая.

Механические свойства (упругие и прочностные) тесно связаны с электронной структурой твердых тел. В них на макроскопическом уровне проявляется характер сил межатомного взаимодействия, энергетические и пространственные особенности химической связи. Установлено наличие корреляций между отдельными модулями упругости и параметрами электронного строения кристаллов [1,2]. Вместе с тем взаимосвязь между электронной структурой и механическими свойствами твердых тел изучена в недостаточной степени и требует более глубокого исследования.

Такое исследование можно осуществить путем прямых расчетов модулей упругости второго и более высоких порядков, факторов их анизотропии, теоретических прочностей кристаллов. Главное препятствие на пути проведения подобных расчетов состоит в их многоэтапности: они требуют последовательного расчета зонной структуры и полной энергии кристалла для геометрий, соответствующих различным типам деформаций, и определения производных полной энергии по деформации для каждой из рассчитанных потенциальных кривых.

Трудности, связанные с корректным вычислением полных энергий многоатомных систем, существенно ограничивают применение как неэмпирических, так и полуэмпирических методов теории электронной структуры твердых тел для расчета их равновесной геометрии и упругих свойств. Поэтому даже применительно к простому по строению кристаллу алмаза подобные расчеты единичны и ограничиваются вычислением объемного модуля упругости или одного из модулей сдвига [3,4]. Систематические исследования упругих характеристик кристаллов на базе прямых расчетов электронной структуры, насколько нам известно, до настоящего времени не выполнялись.

Еще более сложную задачу представляет исследование физических характеристик твердых тел, связанных с неупругими деформациями и разрушением, в частности расчет идеальных прочностей кристаллов. Решение этой задачи остается почти исключительно сферой применения метода атом-атомных потенциалов [5]. Их использование между тем оправдано лишь для молекулярных и ионных кристаллов. Для ковалентных систем и металлов приближение парных потенциалов неприменимо из-за существенно многоцентровой природы межатомных взаимодействий. Для таких кристаллов необходимо использовать методы, которые явно описывают электронную подсистему на основе принципов квантовой механики и одновременно с этим являются не слишком трудоемкими для того, чтобы обеспечить возможность расчета потенциальных кривых, отвечающих различным типам деформаций в широком диапазоне их абсолютных значений. Этим требованиям удовлетворяют различные полуэмпирические схемы квантовой химии молекул, базирующиеся на приближении ЛКАО и обобщенные на системы с трансляционной симметрией.

Цель настоящей работы — исследование возможности расчета потенциальных кривых и последующего вычисления механических характеристик кристаллов на основе квантово-химических методов, базирующихся на приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП) [6]. В качестве объекта исследования был выбран алмаз, электронное строение и упругие свойства которого широко изучены как теоретическими, так и экспериментальными методами.

1. Метод расчета электронной структуры и полной энергии кристалла алмаза

В методах нулевого дифференциального перекрытия, к которым относится метод ППДП, при вычислении одноэлектронных энергий вместо так называемой обобщенной задачи на собственные значения матрицы Фока

$$FC = SCE \quad (1)$$

решается обычная задача

$$FC = CE, \quad (2)$$

где F — матрица Фока, S — матрица интегралов перекрытия, E — одноэлектронные энергии, C — коэффициенты разложения молекулярной (или кристаллической) орбитали по атомным орбиталям.

Замену матрицы S на единичную и пренебрежение рядом молекулярных интегралов можно обосновать [7], предполагая, что элементы матрицы F вычислены на симметрично ортогонализированных атомных функциях [8]. При реализации методов НДП матричные элементы оператора Фока вычисляются полуэмпирически через набор атомных параметров, в число которых входят и атомные функции.

В работах [9,10] было показано, что переход к симметрично ортогонализованному базису приводит к необходимости включения в матричные элементы одноэлектронного гамильтониана $H_{\mu\nu}$ дополнительных членов, не учитываемых в стандартных реализациях методов НДП. В модифицированных схемах [9,10] удалось улучшить описание электронных и энергетических характеристик молекул.

В твердых телах из-за высокой плотности упаковки атомов учет неортогональности базиса оказывается более существенным, чем для молекул. Это заставляет искать пути модификации расчетной схемы ППДП при перенесении ее на кристаллы.

В [11] расчетная схема ППДП применительно к кристаллам была видоизменена путем перехода к решению обобщенной задачи на собственные значения для построенной стандартным способом матрицы двухэлектронного гамильтониана. При этом удалось получить удовлетворительное описание зонной структуры алмаза и графита. Однако такой подход не свободен от недостатков, которые подробно обсуждались в [12].

В настоящей работе использовались как стандартные варианты схемы ППДП, так и предлагаемая нами схема ППДП/О, в которой при вычислении матричных элементов одноэлектронного гамильтониана использовался ортогонализированный по Левдину базис [8]. Двухэлектронная часть гамильтониана в ортогональном и неортогональном базисах полагалась одинаковой по аналогии с тем, как это было сделано в [10]

$$\lambda F = \lambda H + \lambda G \simeq \lambda H + G = S^{-1/2} H S^{-1/2} + G, \quad (3)$$

где λF — матрица оператора Фока на ортогонализированном атомном базисе, S — матрица интегралов перекрытия, H и G — матрицы одноэлектронной и двухэлектронной частей оператора Фока.

Расчеты электронной структуры алмаза проводились в рамках зонной модели кристалла с самосогласованием по матрице плотности в 256 точках зоны Бриллюэна (19 точек в неприводимой части).¹

Расчеты выполнены с использованием схемы ППДП с различными вариантами параметризации, использующимися в теории молекул (табл. 1): параметризация Сичела–Вайтхеда (ППДП/СВ) [13] (строка А в табл. 1, 2), параметризация Сичела–Вайтхеда с орбитальными экспонентами и резонансными интегралами β , взятыми такими же, как в методах MNDO(B) и AM1(C) [14], параметризация ППДП/2 (D) [6]. Кроме того, использовались параметры ППДП/2, применявшиеся для алмаза в работах [15] (E) и [3] (F).

Анализ полученных результатов показывает, что для всех вариантов параметризации основные характеристики электронной структуры передаются неудовлетворительно. Все расчеты зонной структуры алмаза с параметрами ППДП/СВ приводят к завышенным значениям ширины валентной зоны (табл. 2). В стандартной молекулярной параметризации (A) не передается наличие запрещенной зоны в алмазе. Потенциальная кривая при всестороннем сжатии кристалла в случаях A, B и C не имеет минимума. Стандартная параметризация в методе ППДП/2 (D) также дает завышенную ширину валентной зоны алмаза (как и для графита [16]). Описание электронной структуры удается улучшить [3, 15] при использовании параметризаций E и F, сильно отличающихся от молекулярных и, судя по всему, не обладающих переносимостью на другие системы.²

¹ Дальнейшее увеличение числа точек не приводит к изменению результатов.

² Некоторое отличие наших результатов от результатов, приведенных в [3, 15], связано с тем, что в указанных работах при самосогласовании использовалось всего восемь точек в зоне Бриллюэна.

Атомные параметры метода ПДП

Вариант	$-U_{ss}, \text{eV}$	$\frac{I_s + A_s}{2}, \text{eV}$	$-U_{pp}, \text{eV}$	$\frac{I_p + A_p}{2}, \text{eV}$	$-\beta_s, \text{eV}$	$-\beta_p, \text{eV}$	ζ_s	ζ_p	Литературная ссылка
A	50.686	-	41.530	-	7.5	7.5	1.625	1.625	[13]
B	50.686	-	41.530	-	18.98	7.93	1.739	1.709	[14]
C	50.686	-	41.530	-	15.716	7.719	1.809	1.685	[14]
D	-	14.051	-	5.572	21.0	21.0	1.625	1.625	[6]
E	-	7.0	-	5.5	10.2	10.2	1.765	1.765	[15]
F	-	11.0	-	5.5	11.34	11.34	1.972	1.972	[3]

Таблица 2

Характеристики энергетических зон (eV) и электронной структуры алмаза

Метод	ΔE_{val}	ΔE_{cond}	ΔE_{gap}	E_f	P_{ss}	R/R_0
ПДП/СВ (A)	35.6	8.4	0.0	-4.6	1.64	-
ПДП/СВ (B)	51.9	3.7	8.5	-7.8	1.17	-
ПДП/СВ (C)	40.5	5.0	6.3	-7.4	1.27	-
ПДП/2 (D)	71.5	6.7	12.0	-4.9	0.97	0.98
ПДП/2 (E)	22.6	4.4	10.2	-8.5	0.86	1.00
ПДП/2 (F)	23.6	8.4	5.5	-8.3	1.32	-
ПДП/О (C')	21.8	30.3	10.5	-7.5	1.12	1.02
Эксперимент	24 ^a	-	5.47 ^b	-6 ^a	-	1.00

Примечания: ΔE_{val} — ширина валентной зоны, ΔE_{cond} — ширина зоны проводимости (в валентном базисе), ΔE_{gap} — ширина запрещенной зоны, E_f — положение вершины валентной зоны, P_{ss} — заселенность s -орбитали, R/R_0 — отношение рассчитанного равновесного расстояния к экспериментальному. ^a — данные [17], ^b — данные [18].

Вторая серия расчетов была выполнена нами в рамках описанной выше модифицированной схемы ППДП/О для параметризации C (строка C' в табл. 2). Межостовное отталкивание при расчете полных энергий полагалось равным кулоновскому двухэлектронному интегралу [13]. В этой параметризации такие характеристики, как ширина валентной зоны, взаимное расположение уровней в точке Γ зоны Бриллюэна, находятся в хорошем согласии с экспериментом. Можно предположить, что основной причиной, в силу которой метод ППДП при использовании стандартных (молекулярных) вариантов параметризации оказывается неспособным воспроизвести совокупность электронных и энергетических свойств кристалла, является некорректный учет ортогональности используемого базиса.

Поскольку в вариантах D , E и C' удается получить близкое к экспериментальному значение равновесного атомного объема, они были использованы нами для расчета упругих свойств кристалла алмаза.

При исследовании упругих свойств алмаза помимо различных вариантов метода ППДП с целью сопоставления результатов был использован N -центровый потенциал [19,20], которому соответствует следующее выражение для полной энергии:

$$E_{\text{tot}} = u_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} u_{AB} - \sqrt{w_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} w_{AB}^2}. \quad (4)$$

Здесь u_0 и w_0 — вклады, не зависящие от межатомных расстояний, u_{AB} и w_{AB} — парные потенциалы, характеризующие взаимодействие между атомами A и B и выражающиеся через двухцентровые молекулярные интегралы. Явные выражения для этих величин приведены в [20]. В данной работе они рассчитывались по схеме, принятой в [19], с использованием sp -атомного базиса для углерода и двух вариантов выбора атомных функций. В первом варианте (МП-1) были использованы функции [21] и приближение точечного остова для расчета одноцентровых интегралов, во втором (МП-2) функции [22] и эффективный нелокальный потенциал остова [23]. Валентная электронная конфигурация и резонансный интеграл β выбирались таким образом, чтобы расчет воспроизводил экспериментальные значения параметра решетки и объемного модуля упругости B алмаза.

Соответствующие (4) N -центровые потенциалы, а также потенциалы аналогичного типа [24], применявшиеся ранее для исследования упругих характеристик и точечных дефектов в металлах, обладают значительными преимуществами по сравнению с парными потенциалами. В частности, они позволяют моделировать некоторые свойства твердых тел, вычисление которых в рамках приближения парных взаимодействий принципиально невозможно [24,25]. В этом смысле расчеты с использованием N -центровых потенциалов занимают промежуточное положение между прямыми методами расчета полной энергии на основе расчета электронной структуры и методом парных атом-атомных потенциалов.

2. Методика расчета упругих характеристик и связанных с ними физических свойств кристаллов

При исследовании упругих характеристик и связанных с ними физических свойств алмаза была принята следующая последовательность вычислений.

На первом этапе рассчитывались потенциальные кривые, соответствующие всестороннему изотропному сжатию-растяжению кристалла, а также одноосному сжатию-растяжению по осям $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. В последних двух случаях состояние кристалла являлось плосконапряженным, поперечная деформация не учитывалась. Для кристалла алмаза, кристаллическая решетка которого относится к кубической сингонии, эти три типа деформаций определяют весь спектр упругих свойств [26]. Зависимость полной энергии, приходящейся на атом, от деформации $E_{\text{tot}}(\varepsilon)$ для каждого типа деформации рассчитывалась для 12 значений ε в интервале от -0.06 до 0.05 с шагом 0.01 .

Далее вычислялись три первые производные энергии по деформации. Для этого каждая потенциальная кривая аппроксимировалась полиномом, коэффициенты которого определялись методом наименьших квадратов. Допускаемая при этом погрешность в определении производных второго порядка не превышала 0.5% , а третьего порядка — 2% .

В случае всестороннего сжатия вторая производная полной энергии по деформации, отнесенная к равновесному атомному объему кристалла v_{at} , равна утроенному модулю объемной упругости

$$\frac{1}{v_{\text{at}}} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon^2} = 3B = C_{11} + 2C_{12}, \quad (5)$$

где C_{ij} — коэффициенты упругой жесткости второго порядка. Для двух других деформаций справедливы следующие вытекающие из теории упругости кристаллов соотношения:

$$\frac{1}{v_{\text{at}}} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{100}^2} = C_{11}, \quad (6)$$

$$\frac{1}{v_{\text{at}}} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{111}^2} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}). \quad (7)$$

Выражения в правых частях двух последних равенств являются действующими модулями продольных звуковых волн для соответствующих кристаллографических направлений [27,28].

Соотношения (5)–(7) позволяют по результатам расчета потенциальных кривых вычислить компоненты тензора упругости, полностью определяющие упругие (модули Юнга E_i , модули сдвига G_i , давление Коши P_c , коэффициенты Пуассона ν_i и др.) и акустические свойства кубического кристалла [27–30]. В частности, скорости квазипродольной c_1^L и квазипоперечной c_2^S и c_3^S звуковых волн являются корнями уравнения Кристофеля

$$\det \left[C_{44} \delta_{ij} + (C_{12} + C_{44}) n_i n_j + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \delta_{ij} n_i n_j - \rho c^2 \delta_{ij} \right] = 0. \quad (8)$$

Здесь ρ — теоретическая плотность кристалла, n_i — компоненты вектора нормали к фронту распространения волны.

Температура Дебая определялась методом численного интегрирования, исходя из ее выражения через скорости звуковых волн в кристалле [30,31]

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{9}{4\pi} \frac{1}{v_{at}} \right)^{-1/3} \left[\int \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} + \frac{1}{c_3^3} \right) \frac{d\Omega}{4\pi} \right]^{-1/3}, \quad (9)$$

где h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана.

По значениям второй и третьей производных энергии при изотропной всесторонней деформации можно вычислить производную модуля объемной упругости по давлению (при $p = 0$)

$$\frac{\partial B}{\partial p} = \frac{1}{3} \frac{\partial^3 E_{tot}}{\partial \varepsilon^3} \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \varepsilon^2} \right)^{-1}, \quad (10)$$

оценить значение постоянной Грюнайзена

$$\gamma_G = -\frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial P} - \frac{1}{6} \quad (11)$$

и температурный коэффициент линейного расширения [32]

$$\alpha = \frac{\gamma_G C_v}{v_{at} B}, \quad (12)$$

где C_v — фоновый вклад в удельную теплоемкость

$$C_v = \frac{12\pi^4 k_B}{5\Theta_D} T^3, \quad (13)$$

T — абсолютная температура. Эти величины являются характеристиками ангармонизма упругих свойств твердого тела.

3. Результаты расчета упругих свойств алмаза и их обсуждение

Значения различных модулей упругости (первый сверху раздел табл. 3), вычисленные на основе ППДП/О, коррелируют с экспериментом. Между рассчитанными и экспериментальными величинами в отличие от расчетов по ППДП/2 существует линейная зависимость с тангенсом угла наклона, близким к единице (рис. 1). При этом абсолютные значения всех вычисленных модулей, а также производной объемного модуля упругости по давлению имеют правильный порядок, хотя и несколько занижены по абсолютным значениям. То же относится к скоростям звука (рис. 2), температуре Дебая, постоянной Грюнайзена и коэффициенту линейного теплового расширения.

Хорошо согласуются с экспериментом вычисленные по ППДП/О факторы анизотропии модулей упругости $q_E = E_{111}/E_{100}$ и $q_G = G_{110}/G_{100}$ и относительное отклонение от соотношения Коши $q = (C_{12} - C_{44})/C_{44}$. Особое внимание следует обратить на почти полное совпадение рассчитанных теоретически и экспериментальных значений модулей упругой жесткости, угловых зависимостей фактора анизотропии модуля Юнга (рис. 3).

Таблица 3

Упругие характеристики и связанные с ними свойства алмаза

Свойство	Единицы	Расчет					Эксперимент*
		ППД/2(E)	ППД/2(F)	ППД/О	МП-1	МП-2	
C_{11}		2434.0	1290.5	745.2	460.4	253.5	1076
C_{12}		1291.5	823.4	16.5	644.3	781.7	125
C_{44}		1580.5	699.9	424.2	333.5	486.5	576
B		1672.4	979.1	259.4	583.0	605.7	442
E_{100}		1538.6	649.0	744.5	-291.1	-927.0	1049
E_{111}		3605.7	1695.7	823.7	840.3	1151.4	1204
G_{100}		1580.5	699.9	424.2	333.5	486.5	576
G_{110}		571.2	233.5	364.3	-91.9	-264.1	475
P_c		-289.0	123.5	-407.7	310.8	295.2	-451
q_E		2.344	2.613	1.106	-2.886	-1.242	1.147
q_G		0.361	0.334	0.858	-0.275	-0.542	0.825
q		-0.183	0.176	-0.961	0.931	0.606	-0.783
ν_{100}		0.347	0.390	0.021	0.583	0.755	0.104
ν_{111}		0.141	0.211	-0.029	0.259	0.183	0.045
ν_{110}		0.231	0.294	-0.015	-7.988	-0.220	0.061
$\frac{\partial B}{\partial F}$		2.285	2.519	2.099	3.276	3.439	4.03
c_{100}^S	10^3 m/s	26.31	19.16	14.55	11.44	8.49	17.49
c_{110}^S		21.20	14.11	10.98	9.74	11.76	12.80
c_{111}^S		32.79	23.32	15.32	17.10	18.89	18.55
c_{110}^L		16.07	10.52	10.45	3.76	--	12.03
c_{110}^S		31.30	22.36	15.13	15.87	16.90	18.29
c_{110}^L		12.75	8.15	10.18	--	--	11.63
Θ_D	deg	3748	2537	1967	1701	1695	2304
γ_G	10^{-11}	0.97	1.09	0.88	1.47	1.55	2.95
$\alpha(10K)$	deg^{-1}	0.21	1.30	8.47	9.71	9.96	10.37

* Модули упругости [26,34], остальные свойства [35].

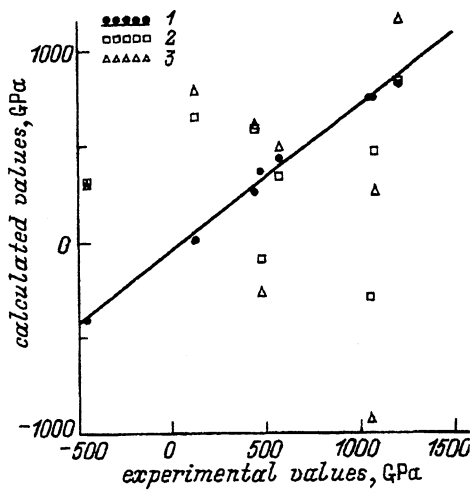


Рис. 1. Корреляция экспериментальных и расчетных модулей упругости алмаза.
 1 — CNDO, 2 — МП-1, 3 — МП-2.

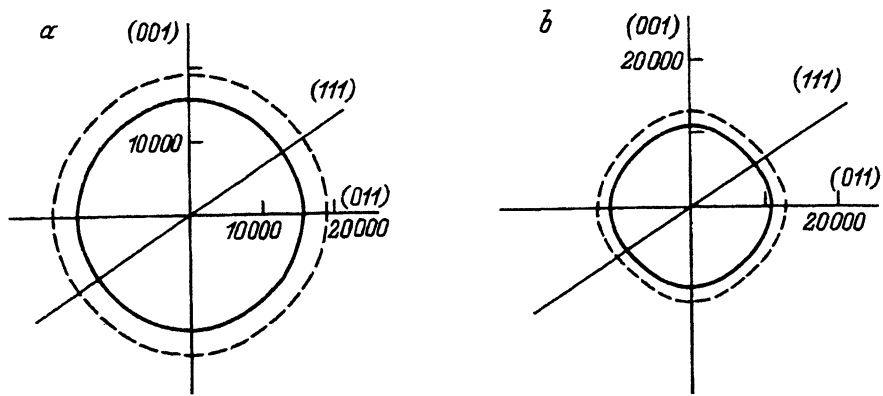


Рис. 2. Сечения характеристических поверхностей скоростей звука (m/s) в алмазе для квазипродольной (а) и квазиперечной (b) волн.
 Сплошная линия — расчет, штриховая — эксперимент.

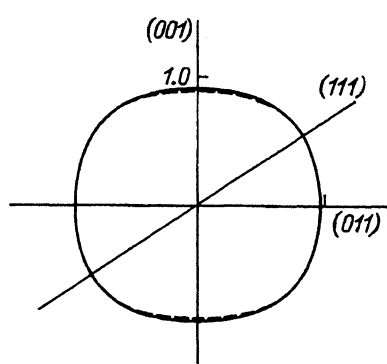


Рис. 3. Сечение характеристической поверхности модуля Юнга алмаза.
 Сплошная линия — расчет, штриховая — эксперимент.

В то же время в обоих вариантах ППП/2 все константы упругой жесткости, скорости звука и температура Дебая значительно превышают экспериментальные значения. Угловая зависимость модулей Юнга и модулей сдвига воспроизводится плохо. Это объясняется тем, что в этих расчетах межатоомное взаимодействие принималось равным кулоновскому взаимодействию точечных зарядов без учета экранировки. Его сложение с компенсирующим притяжением атомов, обусловленным химической связью, дает потенциальную кривую сжатия-растяжения кристалла с глубоким минимумом и высоким значением второй производной энергии по деформации. Алмаз по своим упругим свойствам в данной модели подобен тугоплавкому металлу.

Данные расчетов методом ППП/0 имеют существенное преимущество и перед расчетами с многоцентровым межатоомным потенциалом (4). В последнем случае оба варианта расчета (МП-1 и МП-2) дают приемлемые результаты лишь для характеристик упругости, связанных со всесторонней деформацией кристалла (B и $\partial B/\partial P$), производных от них величин Θ_D , γ_G , α , модулей E_{111} и G_{100} . Для других модулей упругости обнаруживается значительное расхождение с экспериментом. Более того, решетка алмаза в данном случае оказывается неустойчивой по отношению к растяжению вдоль ребер кубической элементарной ячейки и сдвига в плоскости (110), поскольку соответствующие модули имеют отрицательные значения.

Причина неудачи применения многоцентрового потенциала (4) к исследованию упругих свойств алмаза в отличие от свойств металлов и сплавов, для которых этот метод дает хорошие результаты [19,20,24], заключается в специфике электронного строения и структуры решетки этого кристалла. В отличие от подавляющего числа металлов с кубическими решетками алмаз обладает отрицательным значением давления Коши (далее мы вернемся к физическому смыслу данной характеристики и установим ее взаимосвязь с электронным строением), тогда как потенциалы, имеющие функциональный вид (4), позволяют корректно описывать упругие свойства лишь тех систем, для которых отклонение от соотношения Коши является положительным [20].

Особую группу упругих характеристик среди вычисленных составляют коэффициенты Пуассона, относящиеся к одноосным деформациям кристалла вдоль различных направлений. Для их теоретических значений наблюдается существенное расхождение с экспериментом во всех вариантах проведенных расчетов.

Для того чтобы понять причины такого расхождения, заметим, что выражение коэффициента Пуассона для направления $\langle 111 \rangle$ кубического кристалла с учетом того, что $P_c = C_{12} - C_{44}$, можно представить в виде дроби

$$\nu_{111} = \frac{C_{11} + 2P_c}{C_{11} + 2C_{12} + C_{44}}. \quad (14)$$

В силу условий устойчивости кристаллической решетки [33] ее знаменатель, а также первое слагаемое числителя строго положительны. Переменный знак может иметь только давление Коши. Если оно является отрицательным, а его удвоенное значение превосходит по абсолютной величине модуль упругости C_{11} , то отрицательным становится и коэффициент Пуассона.

С точки зрения теории упругости такая ситуация не запрещена, но не реализуется ни для одного известного кристалла с кубической решеткой.³ Поскольку коэффициент Пуассона характеризует отношение поперечной деформации к продольной, это должно означать, что поперечное сечение кристалла увеличивается при продольном удлинении и, наоборот, уменьшается при сжатии.

В расчетах по ППДП/О алмаз при одноосной деформации по оси $\langle 111 \rangle$ ведет себя именно таким образом. Если принять во внимание, что эта ось в точности совпадает с направлением одной четвертой части всех межатомных σ -связей (sp^3 -гибридных атомных орбиталей), то такое поведение имеет ясный физический смысл: оставшиеся связи, направленные по осям $\langle \bar{1}11 \rangle$, $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ и $\langle 11\bar{1} \rangle$, изменяя свою длину, стремятся сохранить значения валентных углов. Очевидно, что в предельном случае при полном сохранении постоянства углов между связями любое одноосное напряжение вызывало бы изотропную деформацию решетки. Значение коэффициента Пуассона не зависело бы в этом случае от направления приложенного напряжения и было бы равно -1 .

Данное объяснение имеет прямую аналогию с интерпретацией природы модулей сдвига в кристаллах с решеткой алмаза в рамках модели жестких гибридных орбиталей [1]. Согласно последней, энергия угловой деформации решетки, равная изменению энергии ковалентных связей при отклонении углов между ними от тетраэдрических, пропорциональна квадрату угла разориентации связей

$$\delta V^h \sim V^h \theta^2, \quad (15)$$

где V^h — энергия невозмущенной ковалентной связи по гибридованным орбиталям. Из приведенного соотношения следует, что сопротивляемость кристалла по отношению к поперечной деформации при одноосном растяжении или сжатии возрастает с увеличением энергии ковалентных связей. Поскольку последняя величина одновременно является и мерой расщепления связывающих и разрыхляющих электронных состояний $\Delta E_{\text{gap}} \simeq 2V_2^h$, то можно сделать вывод об увеличении жесткости связей в отношении угловых деформаций с ростом ширины запрещенной зоны.

В выполненных нами расчетах методом ППДП ширина энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости имела систематически завышенное значение, вследствие чего переоценивается роль жесткости гибридных орбиталей как фактора, определяющего структуру и геометрические характеристики кристаллической решетки алмаза в условиях одноосного напряжения.

Та же причина определяет отрицательный знак коэффициента Пуассона и для всех других направлений в кристалле (рис. 4), для которых это имеет место, но для направления $\langle 111 \rangle$, соответствующего его наибольшему абсолютному значению, роль жесткости связей в отношении угловых деформаций проявляется особенно отчетливо.

Следует отметить, что с точки зрения эксперимента направленность химических связей в алмазе проявляется в угловой зависимости коэффициента Пуассона. Расчеты, выполненные в приближении

³ Близкие к нулю коэффициенты Пуассона имеют бериллий и алмаз.

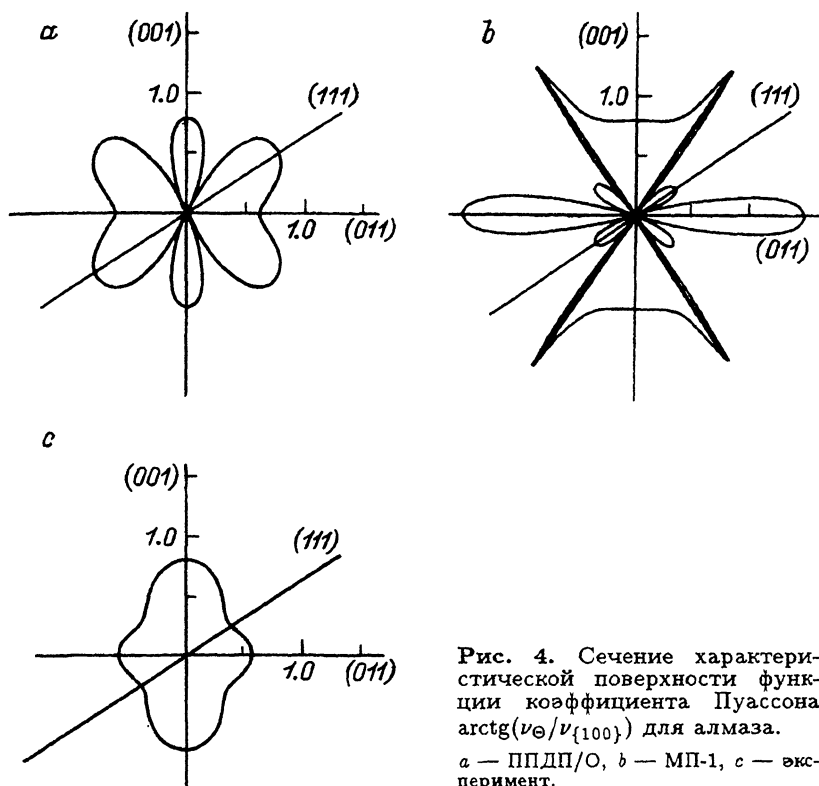


Рис. 4. Сечение характеристической поверхности функции коэффициента Пуассона $\arctg(v_0/v_{\{100\}})$ для алмаза. *a* — ППДП/О, *b* — МП-1, *c* — эксперимент.

ППДП/О, приводят к несколько завышенным значениям этой величины. Об этом свидетельствует наличие минимума на сечении характеристической поверхности в направлении главной диагонали куба. Экспериментальная величина давления Коши, однако, заметно меньше расчетной. Поэтому коэффициент Пуассона остается положительным.

В случае расчетов по ППДП/2 коэффициенты Пуассона завышены и имеют значения, характерные для переходных металлов (0.3–0.4). Причина этого заключается в переоценке силы центрального взаимодействия между атомами. Этот фактор становится преобладающим. Искажение углов между связями при деформации оказывается энергетически более выгодным, чем изменение длин связей.

Наличие особенностей (сингулярностей) на сечении характеристической поверхности коэффициента Пуассона, рассчитанной с использованием N -центрового потенциала, обусловлено неустойчивостью решетки по отношению к растяжению и обращением в нуль модуля Юнга вдоль кристаллографических направлений $\langle 211 \rangle$ и $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ (рис. 4). Дело в том, что потенциал (4) достаточно хорошо учитывает вклад в непарные межатомные взаимодействия, обусловленные эффектом делокализации, но не включает угловых зависимостей взаимодействия, возникающих вследствие направленности ковалентных химических связей. Результатом этого являются недооценка жесткости связей и стремление атомов любой химической природы к образованию структур с плотной упаковкой, что объясняет возможность использования данного метода для исследования упругих характеристик и связанных с

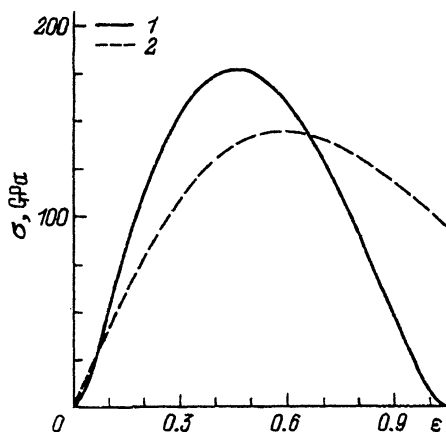


Рис. 5. Зависимость напряжения σ от деформации ϵ при растяжении по оси $\langle 111 \rangle$ для алмаза (без поперечной релаксации).

1 — ППДП/2, 2 — МП-1.

ними физических свойств металлов и сплавов. В случае алмаза, не обладающего плотной упаковкой атомов, указанная особенность потенциала (4) приводит к неустойчивости решетки и связанным с ней характером угловой зависимости $\nu(\theta)$.

Примечательно, что заметно проявляющееся в области малых деформаций различие между результатами расчетов по ППДП и с N -центровым потенциалом (4) сглаживается в области деформаций, приводящих к разрушению кристалла. Рассчитанные зависимости напряжение (σ)–деформация (ϵ) растяжения по оси $\langle 111 \rangle$ (без плоской деформации) достаточно близки (рис. 5), а значения идеальной прочности в обоих случаях мало отличаются от приводимых в литературе (160–200 GPa [5]). Это объясняется тем, что идеальная прочность при растяжении определяется не относительным изменением энергий межатомных связей при относительно небольшой перестройке, а их абсолютным значением, которое хорошо воспроизводится в том и в другом расчетах.

На основе приближения ППДП построена новая схема расчета, которая позволяет в одинаковой степени удовлетворительно описать как электронную структуру, так и упругие свойства алмаза, что не удается достигнуть, применяя стандартные варианты метода ППДП. Необходимым элементом такой схемы расчета является частичный учет неортогональности атомного базиса.

Расхождения между расчетом и экспериментом, выявившиеся при исследовании упругих свойств алмаза, обусловлены переоценкой жесткости гибридных орбиталей, что связано с завышением значения рассчитанной ширины запрещенной зоны и является следствием особенностей метода МО ЛКАО.

Вопрос о применимости предложенного подхода для расчета свойств узкощелевых полупроводников и, в особенности, металлов, обладающих качественно иными упругими характеристиками по сравнению с алмазом, должен стать предметом отдельного исследования.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-03-4479).

Список литературы

- [1] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. / М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [2] Петтифор Д.Г. В кн.: Физическое металловедение. Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М. (1987). Т. 1. С. 370–446.
- [3] Smith P.V., Szymanski J.E., Matthew J.A.D. Phys. Stat. Sol. (b) **136**, 261 (1986).
- [4] Dovesi R., Pisani C., Ricca F., Roetti C. Phys. Rev. **B22**, 5936 (1986).
- [5] Макмиллан Н. В кн.: Атомистика разрушения. М. (1987). С. 35–103.
- [6] Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill. N.Y. (1970). 214 p.
- [7] Веселов М.Г., Местечкин М.М. ТЭХ **6**, 580 (1970).
- [8] Löwdin P.O. Adv. Phys. **5**, 1 (1956).
- [9] Jug K., Nanda D.N. Theor. Chim. Acta **57**, 95 (1980).
- [10] Kolb M., Thiel W. J. Comput. Chem. **14**, 775 (1993).
- [11] Perkins P.G., Marwaha A.K., Stewart J.J.P. Theor. Chim. Acta **57**, 1 (1980).
- [12] deBruijn S. Theor. Chim. Acta **61**, 397 (1982).
- [13] Sichel J., Whitehead M.A. Theor. Chim. Acta **11**, 220 (1980).
- [14] Stewart J.J.P. J. Comput. Chem. **10**, 209 (1989).
- [15] Harker A.H., Larkins E.P. J. Phys. **C12**, 2497 (1979).
- [16] Dovesi R., Pisani C., Ricca F., Roetti C. J. Chem. Phys. **65**, 3075 (1976).
- [17] Papandopoulos A.D., Anastassikas E. Phys. Rev. **B43**, 5090 (1991).
- [18] McFeely F.R., Kowalczyk S.P., Ley L., Cavell R.G., Pollak R.A., Shirley D.A. Phys. Rev. **B9**, 5268 (1974).
- [19] Добротворский А.М. ТЭХ **27**, 4, 437 (1991).
- [20] Dobrotvorskii A.M., Afanasjeva O.V. J. Phys: Cond. Matter. **5**, 7, 8893 (1993).
- [21] Clementi E., Raimondi D.L. J. Chem. Phys. **38**, 11, 2686 (1963).
- [22] Dewar M.J.S., Zebisch E., Healy E.F., Stewart J.J.P. J. Amer. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985).
- [23] Kahn L.R., Baybutt P., Truhlar D.G. J. Chem. Phys. **65**, 10, 3826 (1976).
- [24] Finnis M.W., Sinclair J.E. Phil. Mag. **A50**, 1, 45 (1984).
- [25] Carlsson A.E., Ashcroft N.W. Phys. Rev. **B27**, 4, 2101 (1983).
- [26] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с 4-го амер. изд. А.А. Гусева и А.В. Пезнева; Под ред. А.А. Гусева. М. (1978). 791 с.
- [27] Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. М. (1965). 386 с.
- [28] Musgrave M.J.P. Crystal Acoustic. Introduction to the study of elastic waves and vibrations in crystals. Holden-Day. San Francisco–Cambridge–London–Amsterdam (1970). 304 p.
- [29] Сиротин Ю.И., Шоскальская М.П. Основы кристаллофизики. М. (1975). 680 с.
- [30] Кучин В.А., Ульянов В.Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М. (1986). 136 с.
- [31] Алерс Дж. В кн.: Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М. (1968). Т. 3. Ч. Б. С. 13–61.
- [32] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М. (1975). 382 с.
- [33] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М. (1958). 488 с.
- [34] Францевич И.Н., Воронов С.С., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев (1982). 286 с.
- [35] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Михайлова. М. (1991). 1232 с.