

## Температурная зависимость теплового расширения и частотного сдвига оптических фононов в алмазе из первых принципов

© Т.А. Иванова<sup>1,2</sup>, Б.Н. Маврин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН,  
Троицк, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2012 г.)

Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения и частотного сдвига трижды вырожденного оптического фонона в центре зоны Бриллюэна алмаза вычисляются в приближении теории функционала плотности и сравниваются с экспериментальными данными. Обсуждается применение статического квазигармонического приближения для определения зависимости объема ячейки и теплового расширения кристалла от температуры. Найдено, что вклад температурного сдвига фонона за счет теплового расширения превышает вклад за счет ангармонического взаимодействия фононов.

Работа выполнена при поддержке гранта ПФН ОФН РАН № В.55 „Физика новых материалов и структур“.

### 1. Введение

Колебательные свойства кристаллов играют ключевую роль в определении их термодинамических свойств, особенно в широкозонных материалах, таких как алмаз ( $E_g = 5.5$  eV), в котором электронные возбуждения несущественны в термодинамике до очень высоких температур.

Цель настоящей работы — исследовать температурную зависимость колебательных свойств алмаза, используя вычисления из первых принципов и квазигармоническое приближение (QHA). Хотя фононные спектры и тепловые свойства алмаза интенсивно исследовались экспериментально [1–8] и теоретически [9–13], в интерпретации температурной зависимости колебательных частот нет определенности. На основе анализа температурных спектров комбинационного рассеяния света в алмазе [3] 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 [14], основанная на эмпирическом межатомном потенциале взаимодействия, и *ab initio* расчеты в приближении взаимодействующих фононов [13] предполагают достаточным лишь учет ангармонического взаимодействия фононов для объяснения температурного сдвига частоты оптического фонона в алмазе.

План наших исследований состоит из двух частей: сначала в рамках QHA найти коэффициент линейного расширения  $\alpha(T)$  в алмазе в области температур до 1500 К, а затем, используя  $\alpha(T)$ , 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. Экспериментальные данные по температурному поведению оптического фонона в алмазе достаточно хорошо представлены в области температур до  $\sim 1000$  К [1–6], где приближение QHA считается вполне приемлемым из-за высокой температуры Дебая в алмазе ( $\sim 2000$  К). Известны два подхода к определению коэффициента линейного расширения в случае использования QHA: формализм Грюнайна [9] и минимизация свободной энергии, вычисленной в рамках QHA. Второй подход дает лучшие результаты [10]. В QHA свободная энергия может быть найдена либо в рамках квазигармонической модели Дебая [15], основанной на вычислении зависимости температуры Дебая от объема ячейки, либо в рамках квазигармонической модели [16], основанной на вычислении плотности колебательных состояний  $g(\omega, V)$ . В настоящей работе мы применили второй вариант вычисления свободной энергии в статическом приближении [15].

### 2. Методика вычислений

Все вычисления были проведены в приближении теории функционала плотности (DFT) в базе плоских волн с использованием пакета Quantum Espresso [17]. В расчетах применялись приближение локальной плотности (LDA) и ультрамягкие псевдопотенциалы взаимодействия ядер с валентными электронами атомов углерода [18]. 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.

Свободная энергия Гамильтониана  $F(V, T)$  в статическом приближении имеет вид [16]

$$F(V, T) = E^{\text{tot}}(V) + F^{\text{vib}}(V, T), \quad (1)$$

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

где  $E^{\text{tot}}(V)$  — полная энергия электронов в ячейке,  $\omega$  — частота колебаний в ячейке. Первое слагаемое под интегралом (2) дает энергию нулевых колебаний. Второе 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. объем ячейки, для которого выполняется условие

$$\left. \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right|_T = 0. \quad (3)$$

В статическом приближении условие (3) может быть определено 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 получим зависимости  $E^{\text{tot}}(V)$  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 (3) можно представить как

$$\left. \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial E^{\text{tot}}(V)}{\partial V} \right|_T + \left. \frac{\partial F^{\text{vib}}(V, T)}{\partial V} \right|_T = -P(V) - P^{\text{vib}}(V, T) \equiv 0, \quad (4)$$

т.е.

$$P(V) = -P^{\text{vib}}(V, T). \quad (5)$$

В статическом приближении предполагается [19], что, поскольку структурные параметры и плотность колебательных состояний зависят только от объема ячейки, структурные параметры и плотность  $g(\omega, V)$  кристалла при заданной температуре будут такими, как в гармоническом кристалле при давлении и объеме ячейки, удовлетворяющих условию (5). Для нахождения  $V(T)$  мы должны предварительно вычислить не только  $E^{\text{tot}}(V)$  и  $P(V)$ , но и плотности колебательных состояний  $g(\omega, V)$  для различных  $V$ . Это позволяет нам для заданной температуры  $T$  вычислить  $F^{\text{vib}}(V, T)$  и, следовательно,  $P^{\text{vib}}(V, T)$ , а также найти удовлетворяющий условию (5) объем  $V$  для данной температуры и параметры решетки. Если к системе приложено внешнее

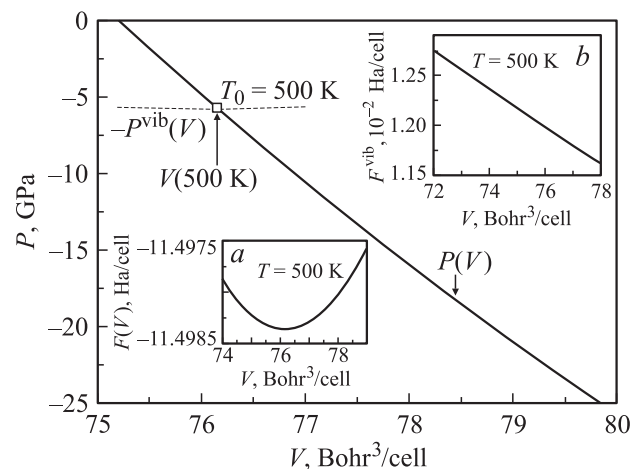
давление  $P^{\text{ext}}$ , в левую часть условия (5) добавляется  $P^{\text{ext}}$ . Полученная зависимость  $V(T)$  позволяет вычислить коэффициент линейного теплового расширения для кубического кристалла с параметром решетки  $a$

$$\alpha(T) = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} \quad (6)$$

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

### 3. Обсуждение результатов вычислений

Постепенно увеличивая объем ячейки кристалла до  $\sim 1.06V_0$  при релаксации каждой ячейки при постоянном объеме и  $T = 0$  К, мы получили, что возникающее отрицательное давление  $P(V)$  в ячейке при  $V > V_0$  практически линейно растет по абсолютной величине с увеличением объема ячейки (рис. 1). Дальнейшую процедуру расчетов проиллюстрируем на конкретном примере вычисления объема ячейки при температуре  $T_0 = 500$  К. Используя соотношения (1), (2), мы вычисляли зависимость свободной энергии  $F(V, T_0)$  от объема ячейки при фиксированной температуре  $T_0$  (рис. 1, вставка *a*). В принципе зависимость  $F(V, T_0)$  имеет четкий минимум энергии при некотором объеме, для которого выполняется требуемое соотношение (3). Для проведения расчетов при любых температурах было удобнее определять минимум энергии, используя соотношение (5). Колебательный вклад  $F^{\text{vib}}(V, T_0)$  в свободную энергию при заданной температуре также практически линейно зависит от объема ячейки (рис. 1, вставка *b*); следовательно, его



**Рис. 1.** Зависимости давления от объема ячейки алмаза. Сплошная линия — давление  $P(V)$ , штриховая —  $-P^{\text{vib}}(V, T_0)$  при  $T_0 = 500$  К. На вставках — зависимости от объема ячейки полной свободной энергии  $F$  (*a*) и колебательного вклада  $F^{\text{vib}}$  (*b*) при 500 К.

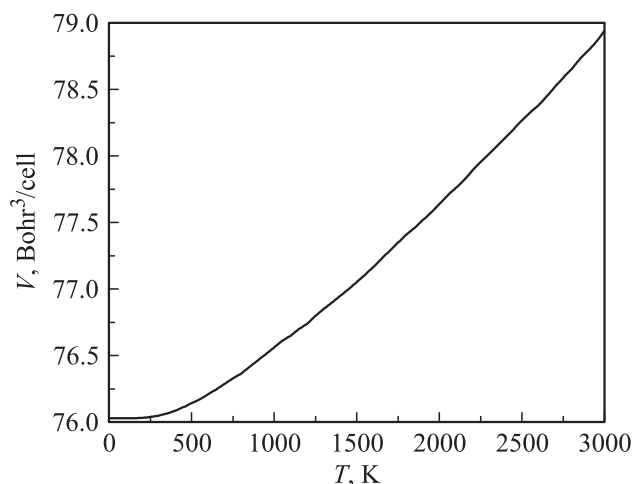


Рис. 2. Зависимость объема ячейки от температуры.

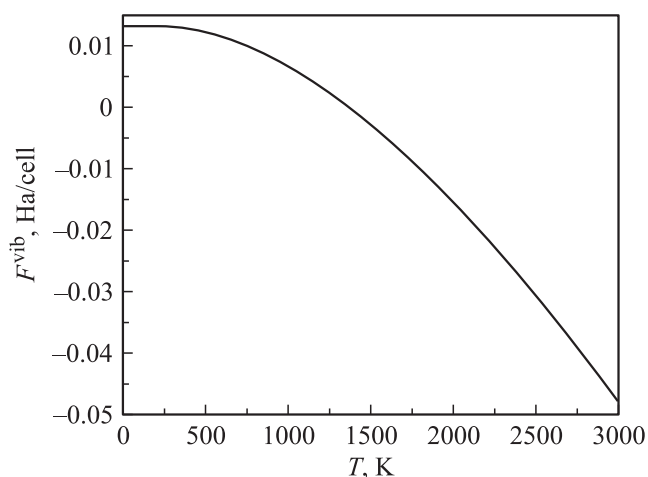


Рис. 3. Зависимость колебательного вклада в свободную энергию от температуры.

производная  $-P^{\text{vib}}(V, T_0)$  слабо зависит от  $V$  (штриховая линия на рис. 1). Пересечение зависимостей  $P(V)$  и  $-P^{\text{vib}}(V, T_0)$  определяет объем  $V$  ячейки кристалла при  $T_0 = 500$  К в QHA.

Полученная таким образом температурная зависимость объема ячейки алмаза представлена на рис. 2. Объем ячейки и соответственно параметры решетки слабо изменяются в области температур ниже комнатной. Этот результат согласуется с экспериментальными данными [8], а также с *ab initio* расчетами [10], основанными на формализме Грюнаизена, и с результатами [12], полученными методом Монте-Карло, использующим эмпирический межатомный потенциал Терсоффа.

Отметим, при  $T = 0$  К колебательный вклад  $F^{\text{vib}}(V, T)$  в свободную энергию положителен и определяется вкладом нулевых колебаний. Он составляет около 0.1% от полной электронной энергии  $E^{\text{tot}}$  и уменьшает полную свободную энергию  $F(V, T)$ . С ростом температуры по-

ложительный вклад  $F^{\text{vib}}(V, T)$  постепенно уменьшается и при  $T > 1400$  К становится отрицательным (рис. 3).

Коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  был получен численным дифференцированием температурной зависимости параметра решетки  $a$  ( $a = [4V(T)]^{1/3}$ ) согласно уравнению (6) и представлен на рис. 4. Ниже 1200 К вычисленная зависимость  $\alpha(T)$  хорошо коррелирует как с экспериментальными [8], так и с вычисленными другими методами [10,11] значениями коэффициента теплового расширения в алмазе. Выше 1200 К экспериментальные данные имеют тенденцию некоторого превышения расчетных значений. Одной из причин этого может быть начало заметного вклада ангармоничности в свободную энергию при высоких температурах [20], когда использования QHA становится недостаточно.

Мы использовали вычисленную температурную зависимость параметра решетки для расчета колебательного спектра алмаза и, в частности, частоты трижды вырожденной оптической моды в центре зоны Бриллюэна в зависимости от температуры. Для каждой температуры  $T_0$  и соответственно параметра решетки  $a(T_0)$  рассчитывались частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна с использованием приближения линейного отклика при вычислениях динамики решетки методом DFT [21]. Получено, что с ростом температуры из-за теплового расширения решетки частота оптического колебания  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах комбинационного рассеяния света при комнатной температуре, испытывает низкочастотный сдвиг, который достигает  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  при 1000 К (рис. 5). Согласно экспериментальным данным [1–6], наблюдаемый сдвиг частоты при этой температуре почти в 1.5 раза больше. Это дополнительное смещение частоты может быть обусловлено ангармоническим взаимодействием фононов. С другой стороны, сдвиг частоты оптического фонона за счет

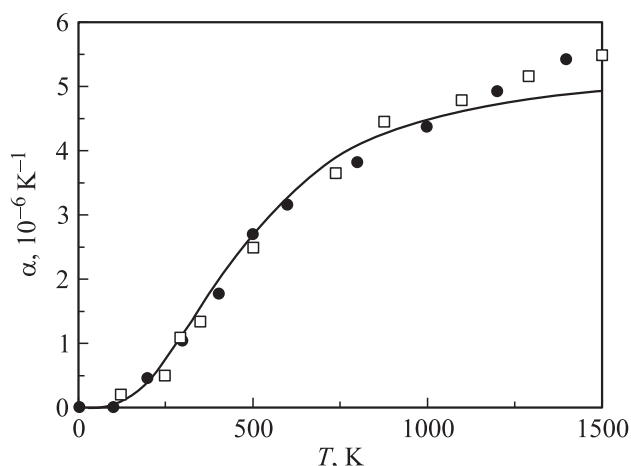
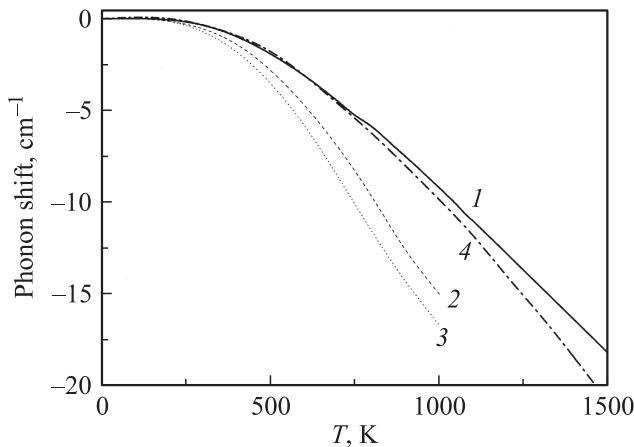


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения. Сплошная линия — наш расчет, кружки — экспериментальные данные [8], квадраты — вычисления методом Монте-Карло [12].



**Рис. 5.** Температурная зависимость частотного сдвига оптической моды в алмазе в центре зоны Бриллюэна. 1 — наш расчет, 2 и 3 — экспериментальные данные [5] и [6] соответственно, 4 — вычисление по формуле (7) с использованием экспериментальных данных для параметра Грюнайзена [23] и коэффициента теплового расширения [8].

теплового расширения решетки может быть определен также следующим образом [22]:

$$\Delta\omega(T) = \omega_0 \left[ \exp\left(-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT'\right) - 1 \right], \quad (7)$$

где  $\omega_0$  — частота оптической моды при  $T = 0$  К,  $\gamma$  — параметр Грюнайзена для оптической моды  $\omega_0$ . Если воспользоваться экспериментальным значением  $\gamma = 1.12$  [23] и экспериментальными данными [8] для  $\alpha(T)$ , можно сопоставить вычисленный из первых принципов температурный сдвиг частоты оптического фонона (рис. 5, кривая 1) и найденный из экспериментальных данных с помощью соотношения (7) (рис. 5, кривая 4). Как видно, эти зависимости близки при  $T < 1000$  К, но расходятся при более высоких температурах. Расхождение связано, скорее всего, с недостаточностью приближения Грюнайзена [22], в рамках которого получено соотношение (7), при высоких температурах.

#### 4. Заключение

Таким образом, на основе метода DFT в базисе плоских волн и статического квазигармонического приближения вычислены температурные зависимости объема ячейки, 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. Расчеты показали, что вычисленная из первых принципов величина сдвига 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] E. Anastassakis, H.C. Hwang, C.H. Perry. Phys. Rev. B **4**, 2493 (1971).
- [2] W.J. Borer, S.S. Mitra, K.V. Namjoshi. Solid State Commun. **9**, 1377 (1971).
- [3] E.S. Zoubpulis, M. Grimsditch. Phys. Rev. B **43**, 12 490 (1991).
- [4] H. Herchen, M.A. Capelli. Phys. Rev. B **43**, 11 740 (1991).
- [5] J.B. Cui, K. Amtmann, J. Ristein, L. Ley. J. Appl. Phys. **83**, 7929 (1998).
- [6] M.S. Liu, L.A. Bursill, S. Prawer, R. Beserman. Phys. Rev. B **61**, 3391 (2000).
- [7] J.L. Warren, J.L. Yaenell, G. Dolling, R.A. Cowley. Phys. Rev. **158**, 805 (1967).
- [8] G.A. Slack, S.F. Bertram. J. Appl. Phys. **46**, 89 (1975).
- [9] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, W. Widl, D. Strauch, P. Giannozzi, S. Baroni. Phys. Rev. B **48**, 3156 (1993).
- [10] N. Mounet, N. Marzari. Phys. Rev. B **71**, 205 214 (2005).
- [11] C.P. Herrero, R. Ramírez. Phys. Rev. B **63**, 024 103 (2000).
- [12] R. Ramírez, C.P. Herrero. arXiv: cond-mat/0606028.
- [13] G. Lang, K. Karch, O. Schütt, P. Pavone, A.P. Mayer, R.K. Wehner, D. Strauch. Phys. Rev. B **59**, 6182 (1999).
- [14] R.A. Cowley. J. Phys. (Paris) **26**, 659 (1965).
- [15] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo. Phys. Rev. B **63**, 094 107 (2001).
- [16] D.C. Wallace. Thermodynamics of crystals. Dover, N.Y., (1998). 512 p.
- [17] <http://www.quantum-espresso.org>
- [18] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [19] P. Carrier, R. Wentzcovitch, J. Tsuchiya. Phys. Rev. B **76**, 064 116 (2007).
- [20] Z. Wu. Phys. Rev. B **81**, 172 301 (2010).
- [21] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [22] C. Postmus, J.R. Ferraro, S.S. Mitra. Phys. Rev. **174**, 983 (1968).
- [23] M.H. Grimsditch, E. Anastassakis, M. Cardona. Phys. Rev. B **18**, 901 (1978).