

УДК 538.953

**В.В. Тригук, А.В. Гайда**

## ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ПАРАМЕТРЫ ГРЮНАЙЗЕНА НИТРИДА БОРА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

В работе проведен расчет динамики решетки на основе теории функционала плотности для кубической фазы нитрида бора (BN). Получены зависимости частот нормальных колебаний от объема ячейки (внешнего давления). Результаты расчетов позволили вычислить параметр Грюнаизена, характеризующий тепловое расширение твердых тел. Показано, что для кубической решетки данный параметр является положительным, что соответствует положительному коэффициенту теплового расширения.

### Введение

Нитрид бора (BN) является широко используемым на практике соединением, существующим в различных аллотропных модификациях. Наиболее используемыми являются гексагональная фаза h-BN (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ), близкая по свойствам и структуре к графиту, и кубическая алмазоподобная фаза типа сфалерита c-BN (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) [1]. h-BN является наиболее часто используемой фазой; сфера применения – твердая высокотемпературная (до 900°C) смазка. В свою очередь, c-BN обладает очень высокой твердостью, практически не уступающей алмазу, при большей химической (в отличие от алмаза не взаимодействует со сталями) и температурной (до 1000°C) стойкости [1]. Кристаллические ячейки для данных фаз представлены на рисунке 1.

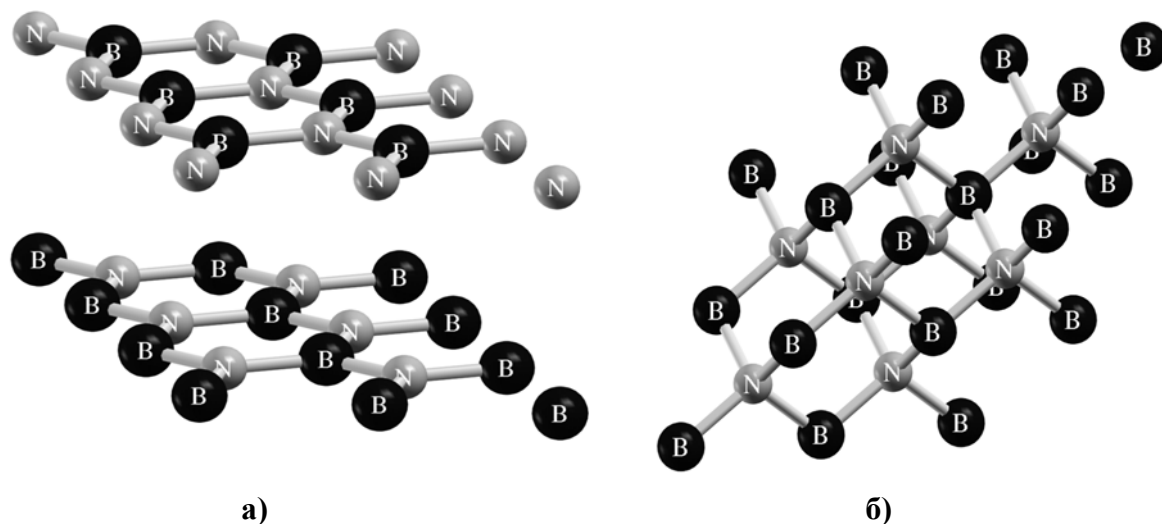


Рисунок 1 – Кристаллические структуры нитрида бора  
а) h-BN ( $P6_3/mmc$ ); б) c-BN ( $F\bar{4}3m$ )

Одним из наиболее интересных с точки зрения физики конденсированного состояния свойств нитрида бора является отрицательный коэффициент теплового расширения в гексагональной фазе, наблюдающийся в широком диапазоне температур [2–4]. Вопрос о причинах данного явления в нитриде бора и других подобных соединениях исследовался во многих работах [3–5]. В то же время для кубической фазы вопрос о на-

личии некоторого температурного интервала отрицательного коэффициента теплового расширения остается открытым [6].

Универсальным и весьма важным параметром, характеризующим тепловые свойства твердых тел, является параметр Грюнайзена [7]. Данная величина является мерой ангармоничности сил, действующих в кристалле, и определяет тепловое расширение, теплопроводность и другие свойства кристаллов. В том случае, если кристалл характеризуется отрицательным коэффициентом теплового расширения, параметры Грюнайзена для отдельных мод будут отрицательными. В связи со сказанным выше целью данной работы является расчет из первых принципов дисперсионных кривых частот нормальных колебаний и параметров Грюнайзена для кубической фазы нитрида бора для различных давлений.

### Метод исследования

Расчеты динамики решетки в работе проводились из первых принципов в рамках теории функционала плотности с помощью программного пакета abinit [8], разработанного международной группой под руководством X. Gonze, профессора Лёвенского католического университета (Королевство Бельгия). Распределение электронной плотности исходного состояния вычислялось на основе метода сохраняющих норму псевдопотенциалов с разложением волновых функций по плоским волнам [9]. Расчет частот нормальных колебаний выполнялся с помощью вариационной теории линейного отклика [10].

Во всех расчетах количество плоских волн было ограничено максимальной кинетической энергией (параметр *ecut* в abinit) в 100 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с помощью сетки  $8 \times 8 \times 8$  точек. Процесс минимизации полной энергии кристалла как функции параметров решетки (для c-BN единственным параметром является постоянная решетки  $a_0$ ) проводился с помощью реализованного в abinit алгоритма, требующего достаточно малого количества итераций. Полученный результат ( $a_0 = 3,5929 \text{ \AA}$ ) находится в хорошем согласии с экспериментом ( $3,615 \text{ \AA}$ )

При расчете дисперсионных кривых использовался типичный для abinit алгоритм:

- 1) расчет динамических матриц, частот колебаний для набора точек неприводимой зоны Бриллюэна;
- 2) восстановление частот колебаний для произвольной точки зоны Бриллюэна с помощью обратных преобразований Фурье;
- 3) построение дисперсионных кривых вдоль заранее заданных направлений.

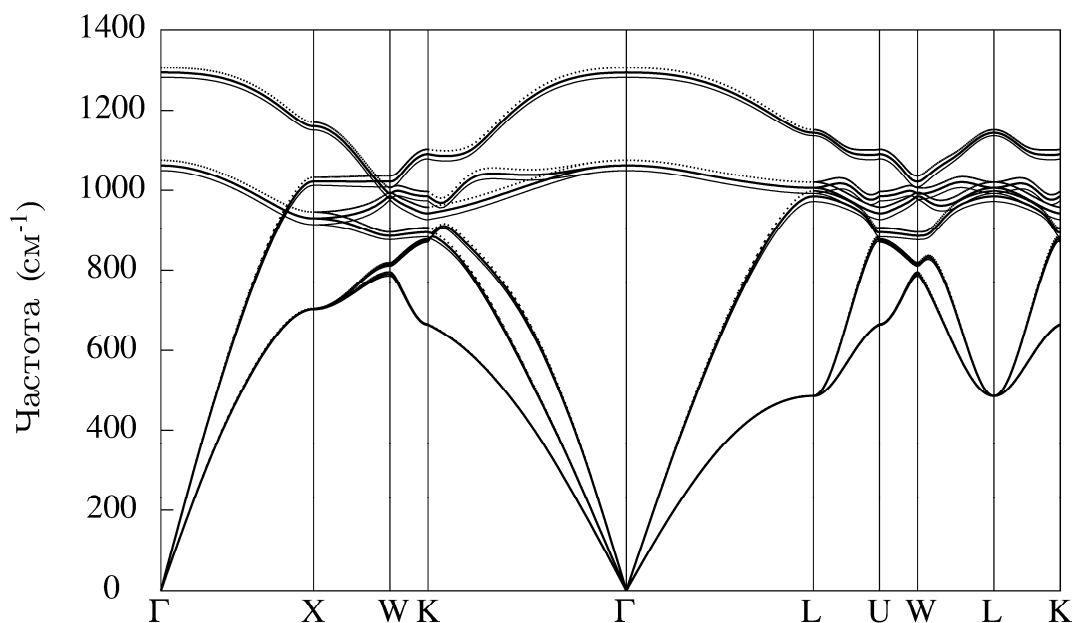
### Результаты расчетов

Для определения постоянных Грюнайзена были вычислены частоты нормальных колебаний для трех случаев: 1) нулевого давления при объеме  $V_0$ , 2) отрицательного давления при увеличении  $V_0$  на 1% и 3) положительного давления при уменьшении  $V_0$  на 1%. Численные данные (постоянная решетки  $a$ , объем и давление) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные данные для расчета частот нормальных колебаний и постоянных Грюнайзена

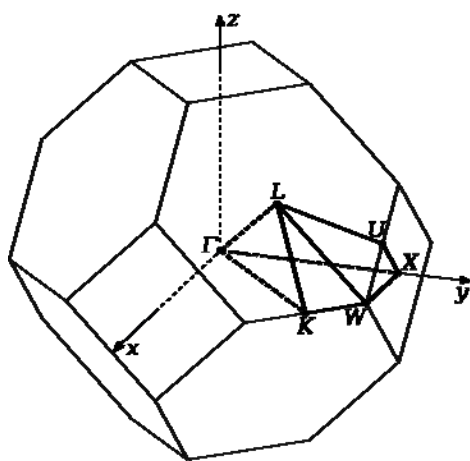
| Постоянная решетки $a$ , $\text{\AA}$ | Объем ячейки $V$ , $\text{\AA}^3$ | Давление $P$ , ГПа   |
|---------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 3,5808                                | 11,479                            | 4,05                 |
| 3,5929                                | 11,595                            | $5,2 \times 10^{-8}$ |
| 3,6048                                | 11,711                            | -3,89                |

Результаты расчетов дисперсионных кривых для различных давлений представлены на рисунке 2. Нулевому давлению соответствуют сплошные жирные линии, отрицательному давлению  $-3,89$  ГПа – тонкие сплошные линии, положительному давлению  $4,05$  ГПа – пунктирные линии. Как видно из рисунка, результаты для нулевого давления хорошо согласуются с теоретическими результатами работы [11].



**Рисунок 2 – Дисперсионные кривые частот нормальных колебаний c-BN для различных давлений**

Из рисунка 2 видно, что частоты нормальных колебаний возрастают с уменьшением объема ячейки (увеличения внешнего давления). Первая зона Бриллюэна и координаты точек высокой симметрии показаны на рисунке 3.



| Точка | Базисные координаты |     |     |
|-------|---------------------|-----|-----|
| Г     | 0                   | 0   | 0   |
| X     | 1/2                 | 0   | 1/2 |
| K     | 3/8                 | 3/8 | 3/4 |
| L     | 1/2                 | 1/2 | 1/2 |
| U     | 5/8                 | 1/4 | 5/8 |
| W     | 1/2                 | 1/4 | 3/4 |

**Рисунок 3 – Первая зона Бриллюэна для рассматриваемого случая**

Параметр Грюнаизена в настоящей работе вычислялся для каждой моды колебаний и точки зоны Бриллюэна аналогично работе [12]:

$$\gamma_{s,\vec{q}} = -\frac{V}{\omega_{s,\vec{q}}} \frac{d\omega_{s,\vec{q}}}{dV}$$

Производные по объему определялись численно методом конечных приращений. Затем для каждой моды было проведено усреднение на сетке  $8 \times 8 \times 8$  точек зоны Бриллюэна. Итоговое количество точек было сокращено благодаря симметрии обратной решетки до 29 в неприводимой части зоны Бриллюэна, с введением весовых коэффициентов. Аналогично были усреднены величины частот для каждой моды. В таблице 2 представлены результаты расчетов параметров Грюнайзена  $\langle \gamma \rangle_s$ , усредненных по зоне Бриллюэна, как зависимость от средней частоты  $\langle \omega \rangle_s$  данной моды.

Таблица 2 – Расчетные параметры Грюнайзена в зависимости от средней частоты моды колебаний

| Средняя частота $\langle \omega \rangle_s$ , см <sup>-1</sup> | Параметр Грюнайзена $\langle \gamma \rangle_s$ |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 556,0                                                         | 0,4487                                         |
| 631,8                                                         | 0,6550                                         |
| 820,7                                                         | 1,0966                                         |
| 983,5                                                         | 1,4523                                         |
| 1017,0                                                        | 1,3364                                         |
| 1160,6                                                        | 0,9214                                         |

### Заключение

Таким образом, для всех мод колебаний параметр Грюнайзена оказывается положительным. Для существования области отрицательного теплового расширения в области низких температур требуется, чтобы хотя бы часть параметров была отрицательной. Если в c-BN явление отрицательного теплового расширения все же имеет место, то данный эффект не связан со вкладом колебаний решетки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greim, J. Boron Carbide, Boron Nitride and Metal Borides / J. Greim, K.A. Schwetz // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – Vol. 6. – P. 219–236.
2. Pease, R.S. An X-ray Study of Boron Nitride / R.S. Pease // Acta Cryst. – 1952. – Vol. 5. – P. 356–361.
3. Yates, B. The anisotropic thermal expansion of boron nitride / B. Yates, M.J. Overy, O. Pirgon // Phil. Mag. – 1975. – Vol. 32, № 4. – P. 847–857.
4. Kelly, B.T. The anisotropic thermal expansion of boron nitride / B.T. Kelly // Phil. Mag. – 1975. – Vol. 32, № 4. – P. 859–867.
5. The nature of negative linear expansion in layer crystals C, BN, GaS, GaSe and InSe / G.L. Belenkii [et al.] // Solid State Communications. – 1985. – Vol. 53, № 11. – P. 967–971.
6. Slack, G.A. Thermal expansion of some diamondlike crystals / G.A. Slack, S.F. Bartram // J. Appl. Phys. – Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 46, № 1. – P. 89–98.
7. Абдуллаев, Н.А. Особенности упругих свойств слоистых кристаллов / Н.А. Абдуллаев // ФТТ. – 2006. – Т. 48, вып. 4. – С. 623–629.

8. A brief introduction to the abinit software package / X. Gonze [et al.] // Zeit. Kristallogr. – 2005. – Vol. 220. – P. 558 – 562.
9. Gonze, X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm / X. Gonze // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, № 16. – P. 10337–10354.
10. Gonze, X. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory / X. Gonze, C. Lee // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, № 16. – P. 10355–10368.
11. Karch, K. Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces / K. Karch, F. Bechstedt // Phys. Rev. B. – Vol. 56, № 12. – P. 7404–7415.
12. Zwanziger, J.W. Phonon dispersion and Grüneisen parameters of zinc dicyanide and cadmium dicyanide from first principles: Origin of negative thermal expansion / J.W. Zwanziger // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76, № 5. – P. 052102-1 – 052102-4.

***V.V. Triguk, A.V. Gaida. Lattice Dynamics and Grüneisen Parameters of Boron Nitride from First Principles***

Density functional theory calculations of lattice dynamics of boron nitride cubic phase are conducted in the present paper. Volume (pressure) dependencies of phonon frequencies are acquired. Results allowed us to compute Grüneisen parameters, which describe thermal expansion of solids. It is shown that for the cubic lattice these parameters are positive, which corresponds to positive values of thermal expansion coefficient.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 12.04.2012