

Исследование структуры кристаллов кубической симметрии и её модификаций вследствие механического воздействия

Ларионов К.В.^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Изучение углеродных материалов по-прежнему остается одной из самых перспективных задач в материаловедении. Структуры на основе углерода нашли применение во многих областях науки: от синтеза новых материалов до разработки лекарств [1]. Открытие нанотрубок и графена [2] дало толчок к исследованиям еще и в области низкоразмерных материалов, в первую очередь открыв новые возможности для нанoeлектроники.

Кроме углерода существует еще ряд соединений, проявляющих подобные свойства. Например, нитрид бора может существовать в нескольких аллотропных модификациях, имеющих углеродные аналоги той же симметрии. Так, кубический нитрид бора (*c*-BN), являющийся сверхтвердым и тугоплавким материалом [3], рассматривается как аналог алмазу во многих областях производства [4] и, к примеру, может быть использован в качестве абразива для металлообработки или как основа устройств для теплоотвода.

Гексагональная форма нитрида бора (*h*-BN) имеет схожие параметры кристаллической решетки с графитом и демонстрирует отличные показатели по ряду электрических [5] и оптических [6] свойств.

Несмотря на то, что поведение как углеродных, так и нитрид-борных фаз под действием давления и температуры подробно изучено во множестве работ, в последнее время появился ряд новых исследований по данной теме. Так, недавно были опубликованы работы об успешном получении сверхтвердых фаз углерода, а также о графитизации алмаза под сдвиговым давлением [7]. Есть основания считать, что подобные эффекты могут быть обнаружены и для нитрид-борных соединений.

В настоящей работе методами численного моделирования был изучен эффект фазового превращения *c*-BN в *h*-BN под действием сдвигового напряжения. Все расчеты кристаллических структур были проведены из первых принципов (*ab initio*) с использованием программного пакета SIESTA [8].

После оптимизации исходной структуры кубического нитрида бора (рис. 1) была получена зависимость энергии кристалла E от величины сдвиговой деформации P , заданной с помощью тензора деформаций. В качестве точки отсчета использовалась энергия недеформированной структуры, для которой $E = -1050,4$ эВ на элементарную ячейку из шести атомов.

Полученные зависимости энергии элементарной ячейки кристалла нитрида бора от модуля сдвигового напряжения в плоскостях XY, XZ, YZ представлены на рис. 2, рис. 3 и рис. 4, соответственно. Также на графиках продемонстрированы характерные атомные структуры, наблюдающиеся при выбранных значениях напряжения, и указаны минимальные значения модуля напряжения, при которых наблюдается фазовый переход.

Анализируя полученные результаты, для всех направлений сдвигового напряжения можно отметить линейный участок возрастания энергии в области низких давлений, который соответствует обычной деформации в кристалле, связанной с изменением длин связей, но не приводящей к необратимой деформации и смене типа решетки.

По мере приближения давления к критическому значению, наблюдается резкий скачок энергии. В этом случае изменение длин связей и их перестроение приводит к смене кристаллической решетки и образованию устойчивой гексагональной модификации нитрида бора, а сам процесс деформации становится необратимым (рис. 5).

Следующим этапом работы стало исследование поведения деформированной структуры после снятия нагрузки. Для этого была проведена оптимизация полученной структуры в отсутствие внешнего давления: в качестве входных параметров использовались векторы трансляции и координаты атомов деформированной структуры.

В ходе релаксации структура приобрела ABC-упаковку, а межплоскостное расстояние стало равно 7,49 Å. При этом в работах описывается структура, имеющая AA'-упаковку с межплоскостным расстоянием 6,66 Å [9]. Так как программная оптимизация не позволила найти наиболее энергетически выгодное расположение слоев друг относительно друга, то данный сдвиг был произведен вручную, и при повторной оптимизации межплоскостное расстояние уменьшилось до 7,01 Å (рис. 6).

Сохранившееся расхождение в численных результатах обусловлено рядом приближений, использованных в ходе работы. Часть из них непосредственно включены в метод DFT и его программную реализацию в пакете Siesta. Другие же допущения неизменно возникают при выборе набора псевдопотенциалов, описывающих взаимодействие атомов.

Тем не менее полученный результат является теоретическим подтверждением ряда работ, выполненных в ФГБНУ ТИСНУМ (рис. 7), и может быть использован для дальнейших исследований в области фазовых переходов кристаллов кубической симметрии под внешним воздействием.

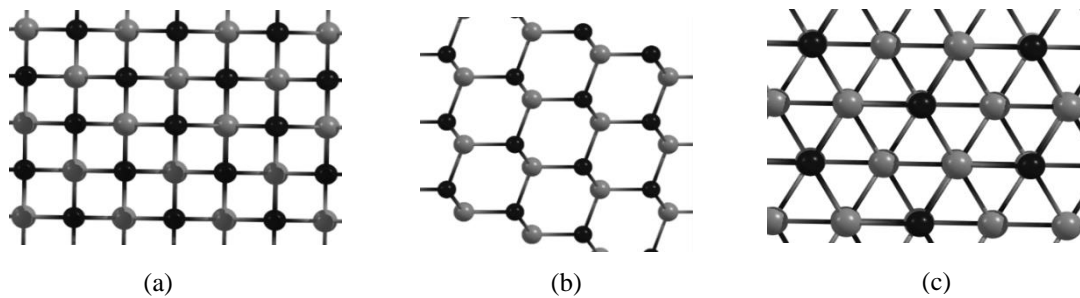


Рис. 1. c-BN в плоскости а) (100) б) (110) в) (111)

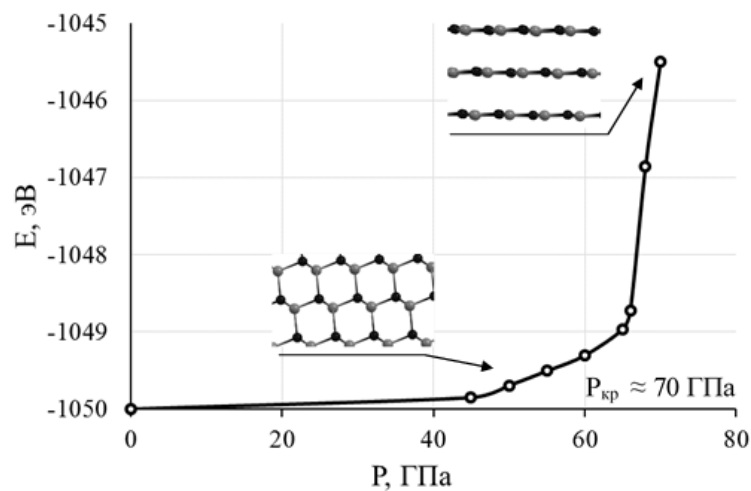


Рис. 2. Зависимость энергии элементарной ячейки от величины сдвиговой деформации в плоскости XY.

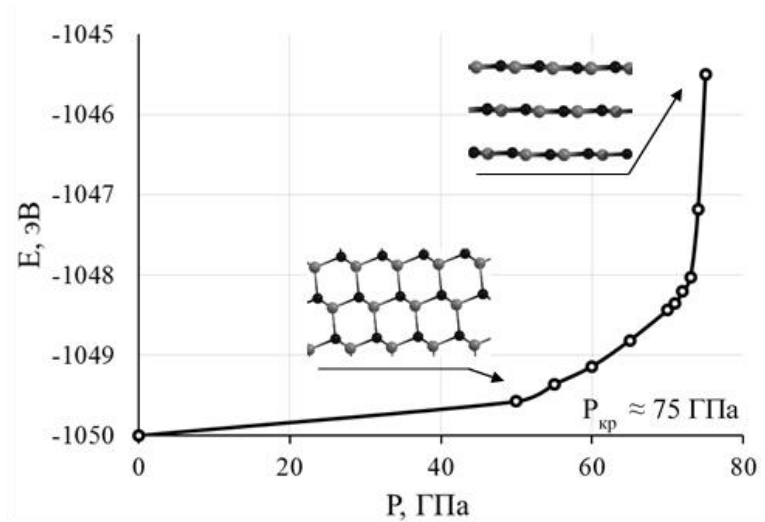


Рис. 3. Зависимость энергии элементарной ячейки от величины сдвиговой деформации в плоскости XZ.

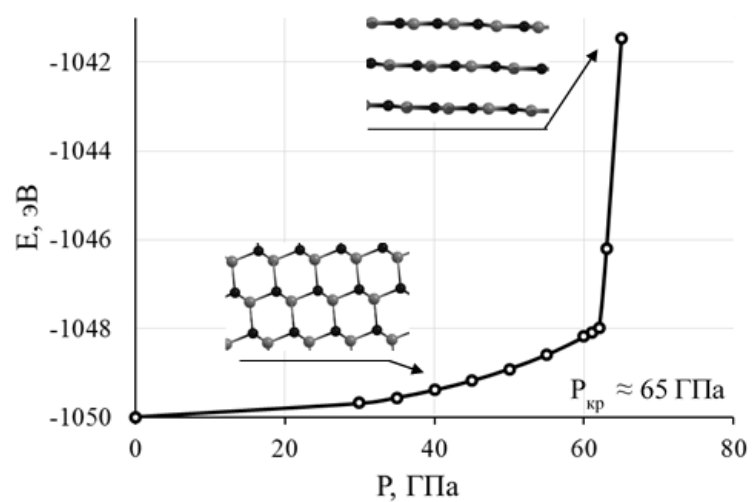


Рис. 4. Зависимость энергии элементарной ячейки от величины сдвиговой деформации в плоскости YZ.

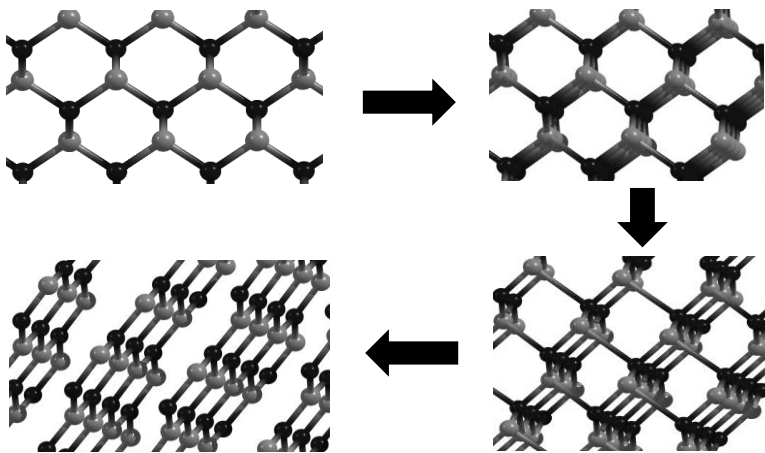


Рис. 5. Этапы расслоения c -BN на графитоподобные слои.

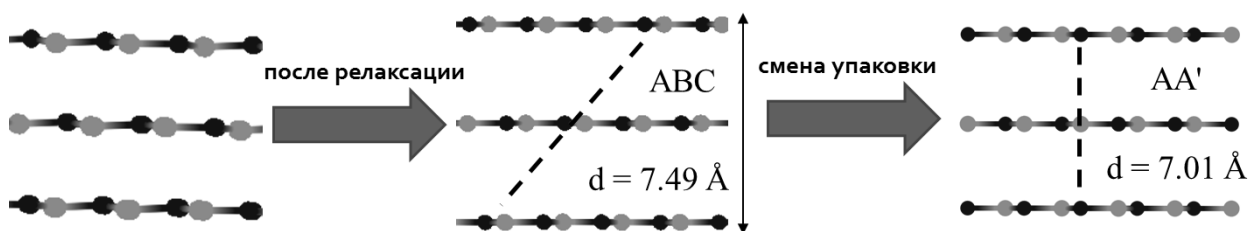


Рис. 6. Этапы оптимизации структуры в отсутствие сдвигового напряжения.

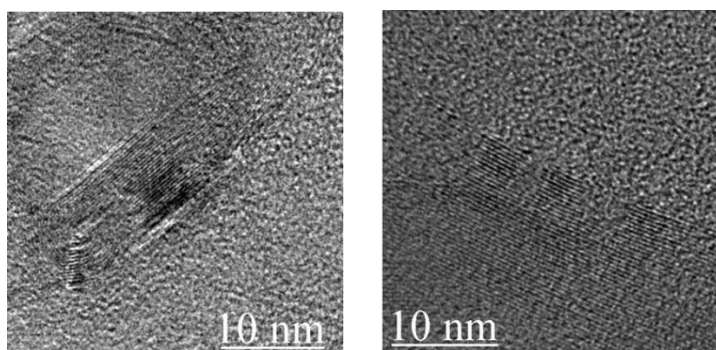


Рис. 7. ПЭМ-изображения графитоподобных слоёв *h*-BN.

Литература

1. Hirsch A. The era of carbon allotropes // Nat. Mater. 2010. Vol. 9, № 11. P. 868–871.
2. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional atomic crystals // Proc. Natl. Acad. Sci. 2005. Vol. 102, № 30. P. 10451–10453.
3. Kern G., Kresse G., Hafner J. Ab initio calculation of the lattice dynamics and phase diagram of boron nitride // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, № 13. P. 8551.
4. Hofsäss H. et al. Thresholds for the phase formation of cubic boron nitride thin films // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55, № 19. P. 13230.
5. Liu L., Feng Y.P., Shen Z.X. Structural and electronic properties of *h*-BN // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68, № 10.
6. Zunger A., Katzir A., Halperin A. Optical properties of hexagonal boron nitride // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5560–5573.
7. Chacham H., Kleinman L. Instabilities in diamond under high shear stress // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85, № 23. P. 4904.
8. Artacho E. et al. The SIESTA method; developments and applicability // J. Phys. Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 6. P. 64208.
9. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W.B. Refined Phase Diagram of Boron Nitride // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 15. P. 2903–2905.