

С. М. Сичкар

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова

НАН Украины, г. Киев, Украина

stmj@ism.kiev.ua

Вызванная давлением металлизация алмаза при комнатной температуре

Использованы четыре различных метода для проверки гипотезы о возможной численной эквивалентности между твердостью алмаза и критическим давлением металлизации. Первоначальный расчет внешнего давления во время моделирования искажения кристалла при одноосном напряжении дает нижний предел критического значения давления $P_m(1) = 213$ ГПа. Это значение сравнивали с полуэмпирическими результатами, полученными на основе модели Пенна для диэлектрика, $P_m(2) = 187,67$ ГПа. Экспериментально определено значение твердости по Виккерсу $H_v(1) = 92$ ГПа, при этом для сравнения использовали полуэмпирический подход. В рамках модели Пенна теоретическое значение твердости алмаза составляет $H_v(2) = 92,22$ ГПа.

Ключевые слова: алмаз, металлизация, твердость, критическое давление, модель Пенна.

ВВЕДЕНИЕ

В 1964 году Ю. В. Мильман [1] первым указал на то, что значения твердости при вдавливании гомополярных ковалентных кристаллов Si (~ 120 кбар) и Ge (~ 80 кбар) численно соответствуют соответствующим критическим давлениям для превращения в металлические фазы. Последнее может быть достигнуто путем приложения равномерного гидростатического давления плюс дополнительного одноосного напряжения (например, в направлении [001]). Такое преобразование изменяет решеточную симметрию с кубической на тетрагональную структуру β -олова и создает асимметричное Z-направление. Обычно такие условия давления хорошо воспроизводятся под индентором во время испытаний на твердость, и Мильман получил доказательство превращения диэлектрик→металл в кристаллах Si и Ge путем измерения электропроводности под изолирующим индентором при его вдавливании в образец.

Гилман Дж. Дж. [2] собрал данные значений твердости по Виккерсу вместе с критическими давлениями превращения для примерно 15 веществ. На рис. 1, где приведены три линии, видно хорошую корреляцию между измеренными значениями: первая линия – для гомополярных кристаллов (таких как Si, Ge и т. д.), вторая и третья линии – для соединений III–V и II–VI групп соответственно. Таким образом, чем больше иконичность соединения, тем значительнее давление превращения превышает значение твердости.

Имеет ли алмаз такое же числовое соотношение между значением твердости и критическим давлением превращения, как в случае гомополярных диэлектриков IV группы? Конечно, следует учитывать, что каждый атом алмаза

имеет чисто гомополярную ковалентную связь с каждым из ближайших четырех атомов в решетке, и эта картина sp^3 -гибридизированных атомов абсолютно идентична случаям Si и Ge.

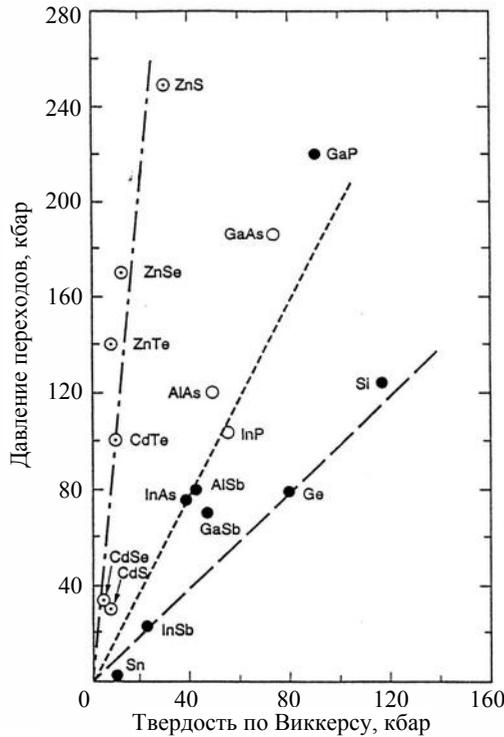


Рис. 1. Корреляция между наблюдаемыми критическими давлениями превращения и значениями твердости по Виккерсу для различных связанных кристаллов, согласно [2].

В 2017 г. в [3] выполнены измерения твердости по Виккерсу монокристаллов алмаза и было обнаружено, что его значение $H_v(1) = 92$ ГПа. В представленной работе это значение использовано для сравнения с аналитически полученными и *ab initio* рассчитанными значениями критического давления превращения.

На основе диэлектрической модели [4] прогнозировали давление металлизации алмаза (760 ГПа) в условиях гидростатического сжатия. Соответственно расчетам [5], основываясь на функциональном формализме локальной плотности вместе с псевдопотенциалами, сохраняющими *ab initio*, одноосное сжатие вдоль [001] должно приводить к образованию металлического углерода вблизи 285 ГПа. Был проведен еще один расчет для алмаза при анизотропном напряжении [6] и предсказано нулевую запрещенную зону при 290 ГПа (для LDA-расчетов с сохраняющими норму псевдопотенциалами в плосковолновом базисе) и 400 ГПа (для GW-аппроксимации), в [7] предсказано образование металлического углерода при одноосном сжатии алмаза вдоль осей кристалла [110] и [111] при давлениях вблизи 400 ГПа.

В 1998 г. Ю. Г. Гогоци [8] обнаружил две сильные и широкие полосы при $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ на спектрах микрорамановского рассеяния в эксперименте по определению твердости по Виккерсу индентированием вдоль направления [111]. Первый называется D-режимом графита, последний – G-режимом вибрации и относится к C=C валентным колебаниям E_{2g} графита.

Как отметил Ю. Г. Гогоци, наиболее достоверную картину фазовых превращений во время полного цикла (нагрузка плюс разгрузка) эксперимента по определению твердости по Виккерсу индентированием можно условно разделить на две стадии: во-первых, сжатие алмаза под индентором приводит к фазовому превращению алмаза в металлическую фазу высокого давления углерода; во-вторых, разгрузка позволяет сжатому материалу в контакте, который является механически нестабильным, распасться на трехкоординированные графитовые структуры и до гексагональной формы алмаза. Анализ расчетных минимальных значений критического давления в [5], а также [6] (оба < 300 ГПа), которые необходимы для того, чтобы закрыть запрещенную зону в алмазе при одновременном воздействии одноосного и гидростатического напряжений, а также экспериментальной кривой зависимости твердости алмаза от размера отпечатка [8], показывает, что при малых нагрузках на начальном этапе вдавливания (~ 300 ГПа) давление в принципе может быть достаточным для закрытия запрещенной зоны. Таким образом, если теоретическое предсказание, утверждающее, что металлизация алмаза может происходить под совместным влиянием одноосного и возможного гидростатического объемного сжатия, верно, то эксперименты по индентированию могут привести к металлизации.

Целью данной работы является получение надежного теоретического значения критического давления образования металлической фазы углерода (точнее, ее нижний предел). Для этого использовали метод полного потенциала ЛМТО [9, 10], который позволяет точно рассчитать внутрикристаллический потенциал без каких-либо начальных ограничений его формы. Это позволяет получить значения энергии с точностью менее 10^{-3} Ry. Следует также отметить, что FP ЛМТО очень полезен для расчета электронных свойств в кристаллах с относительно открытой и искаженной структурой. Хорошо известно, что атомный фактор упаковки кубической структуры алмаза (доля пространства, которое будет заполнено сферами, центрированными по вершинам структуры и имеющими наибольший размер без наложения друг на друга), равен $\frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0,34$ и значительно меньше (что указывает на менее плотную структуру), чем коэффициенты упаковки для гранецентрированной и объемно-центрированной кубических решеток.

Также было исследовано аналитические выражения для теоретической твердости и критического давления превращения. Сравнение этих двух окончательных формул дало прямые аргументы для анализа физических различий между твердостью и давлением металлизации.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Кубическая структура алмаза описывается пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и имеет центрокубическую решетку Браве. Структура состоит из двух базисных атомов и может рассматриваться как две проникающие гранецентрированные кубические решетки с базисом из двух одинаковых атомов углерода, связанных с каждой точкой решетки, одна из которых смещена относительно другой путем преобразования $(1/4, 1/4, 1/4) \times$ (параметр решетки) вдоль диагонали тела, так что можно сказать, что кубическая структура алмаза представляет собой комбинацию двух взаимопроникающих ГЦК-подрешеток, смещенных вдоль диагонали тела кубической ячейки на $1/4$ длины этой диагонали. Таким образом, начало двух ГЦК-подрешеток лежит в точках $(0, 0, 0)$ и $(1/4, 1/4, 1/4) \times$ (параметр решетки).

При одноосном и гидростатическом сжатиях решетка алмаза превращается в тетрагональный кристалл с симметрией $F4_1/adm$. Для этой пространственной группы сделаны все расчеты автора, которые отражали напряжение вдоль [001]. Следует отметить, что пространственной группой β -Sn является $I4_1/adm$. Фактически после фазового перехода гранецентрированные тетрагональные структуры обычно превращаются в меньшую объемноцентрированную ячейку с пространственной группой $I4_1/adm$. Но для расчета перед входом в точку трансляции пространственная группа для напряженного алмаза [001] была принята равной $F4_1/adm$.

Расчеты электронной структуры алмаза для различных внешних давлений проводили с использованием скалярного релятивистского метода FP LMTO с теоретически оптимальными (с минимальным V_{cell}) постоянными решетки: $a = 6,76$ а. е., $a = b = c$ (эти параметры соответствуют нулевому внешнему давлению). Для самосогласованных расчетов использовали параметризацию обменно-корреляционного потенциала [11] в обобщенное градиентное приближение [12]. ВЗ-интегрирование было выполнено с использованием улучшенного метода тетраэдра [13]. Плотность и потенциал заряда были расширены в сферических гармониках внутри muffin-tin (MT)-сферы, а для их расширения в междоузлия были использованы также плоские волны со скоростью 5064 м/с с пороговой энергией 248,8 Ry. Автором использован $3k-sp$ LMTO базисный набор с расширением сферических гармоник с одним центром, усеченным при $l_{max} = 6$. Фиксированные остаточные энергии выбраны равными $(-0,1, -1, -2,5)$ Ry. MT-радиус C-атома s_R выбран равным 1,2 а. е., а 47 неэквивалентных точек использованы для ВЗ-интегрирования.

Рассмотрим более подробно структуру формулы общей энергии. Геометрически кристаллическое пространство разделено на несколько многогранных ячеечных оболочек, приписываемых каждому атому. Для этих многогранников Ω_R были введены MT-сферы, а также описанные сферы, помещенные в центрах ядер. Общая энергия для твердого тела в рамках DFT может быть представлена как следующая сумма [10]:

$$E_{tot} = T_{val} + T_{cor} + E_{el} + E_{xc}, \quad (1)$$

где T_{val} , T_{cor} – кинетические энергии для валентных и центральных электронов; E_{el} – электростатическая (Хартри) энергия, включающая электрон-электронное, электрон-ядерное, ядро-ядерное взаимодействия; E_{xc} – энергия обменной корреляции, заданная LDA. Кинетическая энергия обычно выражается через сумму одноэлектронных энергий за вычетом эффективной потенциальной энергии, а для валентных электронов определяется как

$$T_{val} = \sum_{k\lambda} f_{k\lambda} \epsilon_{k\lambda} - \sum_R \left(\int_{\Omega_R} \rho_R^{val}(r_R) V_R(r_R) \right) dr_R, \quad (2)$$

где $f_{k\lambda}$ – числа заполнения; ρ_R^{val} , V_R – плотность валентного заряда и эффективный потенциал, представленные в методе FP LMTO как одноцентровые разложения внутри MT-сферы (и разложения плоской волны для интерстициальной зоны) в каждом атомном многограннике Ω_R ; сумма по R означает интегрирование по элементарной ячейке. Для глубинных состояний ядра их кинетическая энергия равна

$$T_{cor} = \sum_{iR} f_{iR} \epsilon_{iR} - \sum_R \int_{sR} \rho_R^{cor}(r_R) V_R^{MT}(r_R) dr_R, \quad (3)$$

где f_{iR} – число заполнения i -го уровня ядра ϵ_{iR} ; ρ_R^{cor} – сферически-симметричное распределение заряда ядра в R -м атоме, которое исчезает вне своей собственной МТ-сферы. Основные состояния ядра являются точными решениями уравнения Дирака со сферической частью VMT-потенциала. Электростатическая энергия, связанная с полными электронными плотностями $\rho_R = \rho_R^{val} + \rho_R^{cor}$ и ядерными зарядами Z_R , определяется следующим уравнением:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_R \int_{\Omega_R} \int [\rho_R(r_R) + Z_R \delta(r_R)] V_R^C(r_R) dr_R - E_0, \quad (4)$$

где $V_R^C(r_R)$ – кулоновский потенциал в R -м атомном многограннике, который можно записать следующим образом:

$$V_R^C(r_R) = -\frac{Z_R e^2}{r_R} + e^2 \int_{\Omega_R} \frac{\rho_R(r'_R)}{|r_R - r'_R|} dr'_R + e^2 \sum_L \left(\frac{r_R}{w_{WZ}} \right)^l i^l Y_L(\hat{r}_R) \frac{i\sqrt{\pi} w_{WZ}}{(2l+1)} \times \sum_{R'L'} s_{R'L'RL}^{k=0}(k=0) \frac{M_{R'L'}}{(2l'+1)} \quad (5)$$

и где w_{WZ} – средний радиус Вигнера-Зейтца. Первый и второй члены здесь – это ядерные и электронные вклады внутри многогранника, а последний член – потенциал Маделунга. Выражается через стандартные структурные константы FP LMTO [10] для обратного вектора k и энергии функции Ханкеля k_2 , равной нулю, и суммарных мультипольных зарядов MRL, определяемых как

$$M_{RL} = -\delta_{L0} Z_R + \sqrt{4\pi} \int_{\Omega_R} \rho_R(r_R) \left(\frac{r_R}{w_{WZ}} \right)^l [i^l Y_L(\hat{r}_R)]^* dr_R, \quad (6)$$

E_0 – расходящаяся кулоновская энергия ядра, которая была вычтена из E_{el} . Обменно-корреляционная энергия в рамках теории LDA определяется как

$$E_{xc} = \sum_R \int_{\Omega_R} \rho_R(r_R) \epsilon_{xc}(r_R) dr_R, \quad (7)$$

где ϵ_{xc} – плотность обменно-корреляционной энергии для однородной электронной системы с плотностью ρ .

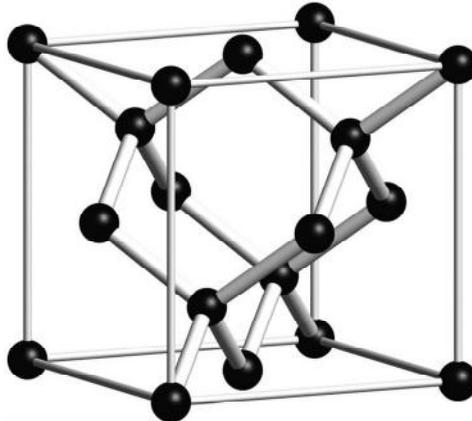


Рис. 2. Алмазная решетка.

Найдем связь между изменением внутренней энергии (1) и внешним давлением на кристалл. Предположим, что имеем дело с настолько медленной деформацией, что она в любой момент подчиняется условию термодинамического равновесия. Бесконечно малое изменение dE внутренней энергии равно разнице между теплом, полученным рассматриваемым единичным объемом, и работой dA , выполненной внутренними напряжениями. Количество тепла для термодинамически обратимого процесса составляет TdS , где T и S – температура и энтропия соответственно. Закон сохранения энергии для этого случая имеет вид

$$dE = TdS - dA. \quad (8)$$

Последний член обозначает работу, проделанную внутренними напряжениями на единицу объема. Ее можно получить из общих свойств вектора силы F_i , который должен быть производной тензора второго ранга, т. е. иметь вид $F_i = \partial\sigma_{ik}/\partial x_k$ [14]. Тензор σ_{ik} хорошо известен как тензор напряжений, который подчиняется следующему интегральному уравнению:

$$\int F_i dV = \oint \sigma_{ik} ds_k, \quad (9)$$

где ds_i – компоненты вектора элемента поверхности dS . Если умножить силу $F_i = \partial\sigma_{ik}/\partial x_k$ на смещение δu_i и интегрировать по объему тела, то получим

$$\int \delta A dV = \int \frac{\partial\sigma_{ik}}{\partial x_k} \delta u_i dV = - \int \sigma_{ik} \delta u_{ik} dV. \quad (10)$$

Последняя формула представляет окончательное выражение для закона сохранения энергии

$$dE = TdS + \sigma_{ik} du_{ik}. \quad (11)$$

Расчеты автора основаны на методе полного потенциала LMTO, который рассматривает электронную структуру в предположении $T = 0$. Итак, в простейшем случае нулевой температуры и чистого одноосного давления P (например, вдоль оси z) имеем

$$dE = 0 \cdot dS + \delta_{3k} \delta_{i3} P du_{ik}. \quad (12)$$

А для чисто гидростатического случая с $\sigma_{ik} = P\delta_{ik}$ и $du_{ii} = dV$ получаем хорошо известное уравнение

$$dE = TdS + PdV \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) используются ниже для получения значений давления при превращении алмаза в тетрагональную структуру.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зонная структура под давлением

Зоны Бриллюэна вместе с направлениями высокой симметрии и особыми точками показаны на рис. 3. Расчет алмазной электронной структуры, выполненный автором, представлен на рис. 4, где видно хорошее согласование (см. табл. 1) с экспериментально полученными критическими точками энергетических зон на Γ и L в [15], где была использована фотонно-эмиссионная спектроскопия, зависящая от энергии фотонов, а также с экспериментальным значением разности $X_1^2 - X_4^1$, полученным с помощью оптической трансмис-

сионной спектроскопии [16]. Экспериментальная непрямая запрещенная зона, определяемая нейтронографическими измерениями, описывается следующим переходом: $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 0,78 \pm 0,02)$ [17]. Наши расчеты показали, что минимум зоны проводимости лежит в $(0, 0, 0,7)$ с хорошим согласованием с этими экспериментальными данными.

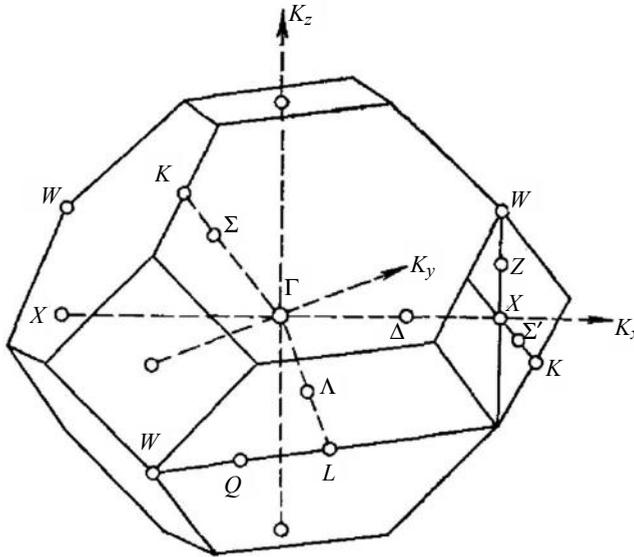


Рис. 3. Зона Бриллюэна, направления и точки высокой симметрии.

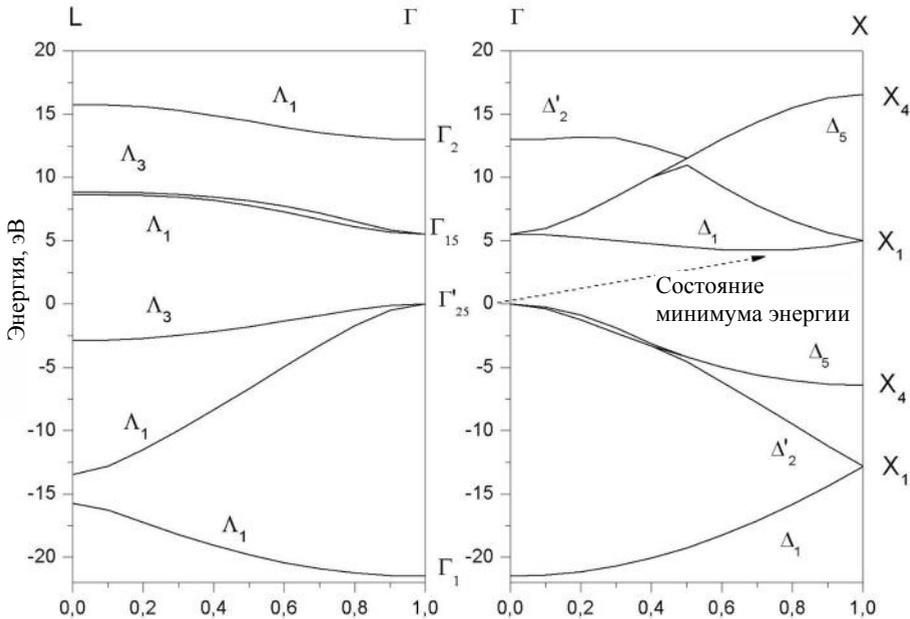


Рис. 4. Электронная структура по направлениям $L - \Gamma - X$; пунктирная стрелка показывает непрямой щелевой переход от точки $(0,0,0)$ к точке $(0,0,0,7)$ симметрии Δ_1 .

Расчеты гидростатического давления приведены в рис. 5, а. Видно, что энергетическая щель увеличивается с ростом давления. Сравнение электрон-

ной структуры до (см. рис. 4) и после (см. рис. 6) приложения гидростатического давления показывает нам движение линии Δ_1 -типа в направлении высокой энергии (относительно вершины валентной зоны Γ'_{25}). Это делает разрыв шире. Следует также отметить, что мы получили довольно хорошее совпадение с экспериментальным значением [18] для производной по давлению от не прямой запрещенной зоны (см. рис. 5, б).

Таблица 1. Критические точки энергетических зон относительно вершины валентной зоны ($\Gamma'_{25} = 0$)

	Значение энергии, эВ, в критических точках						
	Γ_1	Γ_{15}	Γ'_2	L_1	L'_2	$L'_2{}^2$	$X_{12}-X_{41}$
Расчетные данные автора	-21,51	5,535	12,97871	-13,44	-15,74	15,76	11,95
Эксперимент	-21 [15]	6 [15]	15,3 [15]	-12,8 [15]	-15,2 [15]	20 [15]	12,2 [16]

Примечание. Верхние индексы соответствуют различным группам полос, разделенных запрещенной зоной.

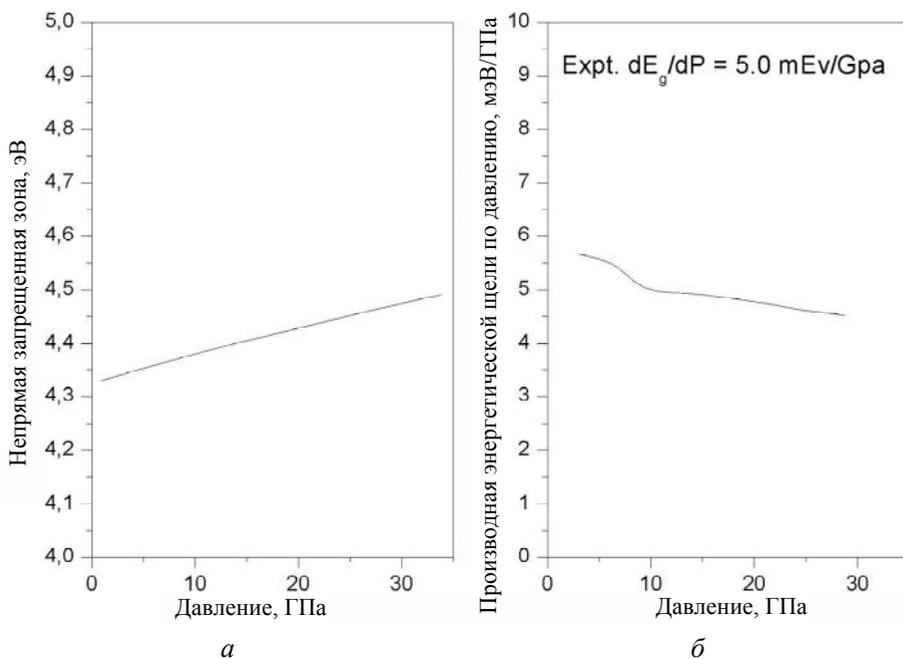


Рис. 5. Ширина запрещенной зоны с непрямыми переходами (а) и рассчитанная производная от не прямой ширины запрещенной зоны по давлению в зависимости от гидростатического давления (б).

Несмотря на сходные валентные структуры, которые представлены sp^3 -гибридизацией, диэлектрики группы IV, а именно C, Si и Ge, демонстрируют принципиально разные особенности. Минимум зоны проводимости имеет Δ -симметрию для C и Si, но Λ -тип для Ge [19]. Энергетическая щель увеличивается с ростом давления в германии и алмазе, но уменьшается в кремнии (см. табл. 2). Это явление интенсивно изучалось в прошлом [20–23]. Авторы отметили ключевую роль уровней d -электронов как в ядре, так и в области проводимости. Германий содержит полностью заполненный $3d$ -уровень ядра. Он взаимодействует с sp^3 -гибридизованными валентной и проводящей

зонами. Из-за нулевого момента импульса s -электронов и сферической формы его электронного облака они демонстрируют большее взаимодействие с электронами d -ядра по сравнению с p - d -взаимодействием. s -подобные пространства проникают в d -ядро и чувствуют больше ядерного потенциала, чем p -подобные состояния. Взаимодействие с d -ядром снижает энергию s -подобных состояний относительно p -подобных состояний, гибридизация уменьшается, и это расщепление s - и p -подобных состояний ослабляет энергию ковалентной связи sp^3 в целом.

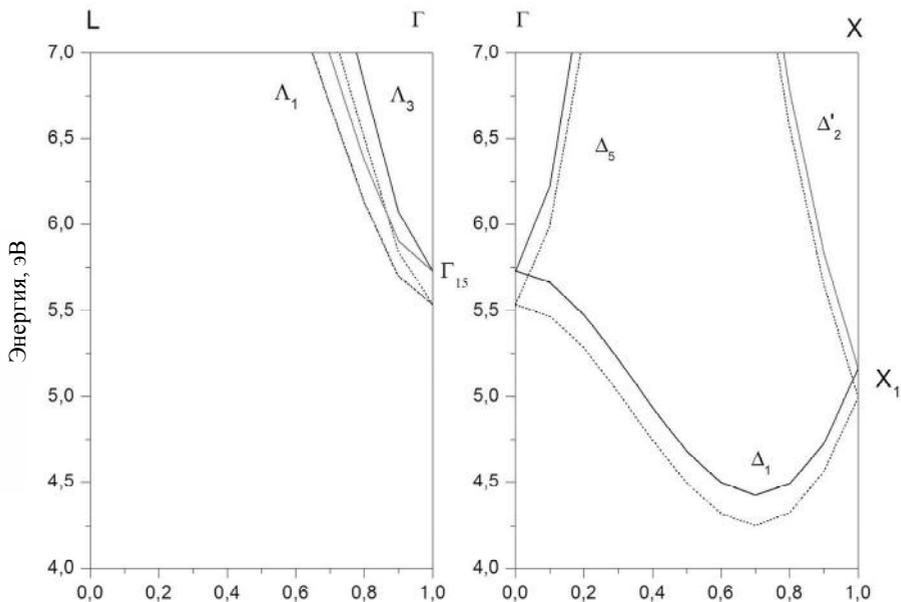


Рис. 6. Увеличенная часть алмазной электронной структуры вблизи дна зоны проводимости под гидростатическим давлением при 33,88 ГПа; пунктирные линии и метки симметрии соответствуют начальным зонам в кубическом кристалле при 0 ГПа.

Таблица 2. Производная от ширины непрямой запрещенной зоны по давлению для диэлектриков IV группы

	Si	Ge	C
dE_g^{in}/dP , мэВ/ГПа	-14 [19]	51 [19]	5 [18]

Не только электроны d -ядра значительно изменяют механические свойства вышеупомянутых кристаллов. В Si минимум зоны проводимости гибридизуется с d -подобными состояниями с более высокой энергией из тех же трех оболочек, что и s - и p -состояния. Эти d -подобные состояния отталкивают зону проводимости в минимуме проводимости вблизи X , заставляя ее двигаться вниз по энергии относительно максимума валентной зоны в точке Γ . Другими словами, это состояние d -подобной проводимости падает с давлением, так что гибридизированный минимум зоны проводимости также падает по энергии.

Соответствующие d -подобные состояния в алмазе получены из $3d$ -атомной орбитали и лежат слишком высоко по энергии, чтобы участвовать в гибридизации, имеющей состояния $2s$ и $2p$. В результате поведение минимума зоны проводимости определяется только состояниями $2s$ и $2p$.

Несколько слов следует сказать о конкретном выражении тензора напряжений. В общем случае комбинация гидростатического и одноосного давлений (вдоль [001]) может быть описана следующим образом:

$$P = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}, \quad (14)$$

где $\sigma_{11} = \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$. Уравнение (14) относится к небольшой области алмаза, расположенной вдоль центральной оси под поверхностью наковальни.

В [6] предложено простой метод для тензора напряжений, предполагающий полубесконечную наковальню с плоской гранью и кругообразно симметричным распределением давления, приложенного к грани. Распределение давления на границе раздела измеряется рентгеновской дифракцией металлических прокладок, помещенных между алмазными наковальнями. Дифракция дает зависящую от положения постоянную решетки прокладки. Уравнение состояния для прокладки взято из этих данных, и следует соответствующему распределению объемного давления. В итоге, получено – $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0,29$, $\sigma_{33} = 0,89$.

В [5] опубликовано два варианта тензора деформации. Опять же, только диагональные компоненты не равны нулю: $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 16$ (или 30) и $\epsilon_{33} = 0,83$ (или 0,70) соответственно.

Расхождения можно объяснить различными экспериментально полученными граничными условиями, которые были применены к цилиндрически-симметричной модели искажения под давлением в ячейках алмаз–наковальня.

Для получения нижней оценки давления фазового перехода учтем полученный выше положительный коэффициент давления в процессе гидростатического давления. Это позволяет сделать вывод, что чистое одноосное давление имеет меньшее значение в точке закрытия энергетического зазора, чем в случае сочетания двух типов давления. Таким образом, мы имеем дело с $0 = \sigma_{11} = \sigma_{22} \neq \sigma_{33} = P$. Следует отметить, что на самом деле в этом простейшем случае $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} \neq 0$, даже в пределе упругости. Этот результат вытекает из специфических свойств симметрии тензора упругой податливости алмаза:

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Тем не менее, мы пренебрегаем ϵ_{11} и ϵ_{22} в наших расчетах. Из-за $\epsilon_{11}/\epsilon_{33} = s_{12}/s_{11}$ из (15), для кубического алмаза $\epsilon_{11}/\epsilon_{33} = c_{12}/c_{11} = -C_{12}/(C_{11} + C_{12})$. Согласно [24], $C_{11} = 1076$ ГПа, $C_{12} = 125$ ГПа и поэтому $\epsilon_{11}/\epsilon_{33} \ll 1$.

Расчет электронной структуры в тетрагонально искаженной решетке приведен в рис. 7. Пунктирные линии соответствуют электронной структуре кубического алмаза и показаны для сравнения. Тетрагональное искажение расщепляет тройной вырожденный кубический максимум валентной зоны Γ_{25} , в результате чего получается вырожденный максимум валентной зоны с

двукратно вырожденным состоянием, лежащим на 2,38 эВ ниже. Аналогичное расщепление происходит в точке Γ_{15} со щелью 2,18 эВ.

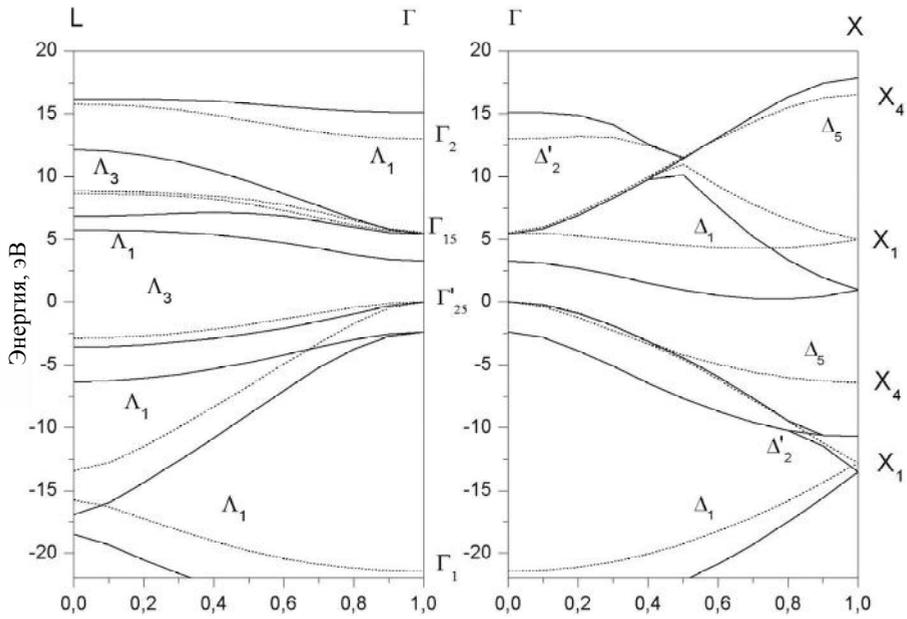


Рис. 7. Полосная структура тетрагонально искаженного алмаза при 213 ГПа; пунктирные линии и метки симметрии соответствуют начальным зонам в кубическом кристалле при 0 ГПа.

На рис. 8 показано рассчитанный косвенный энергетический разрыв по сравнению с приложенным одноосным давлением. Значение критического давления металлизации составляет ($E_{gin} \rightarrow 0$), $Pm(1) = 213$ ГПа. Это значительно превосходит экспериментально наблюдаемую твердость по Виккерсу.

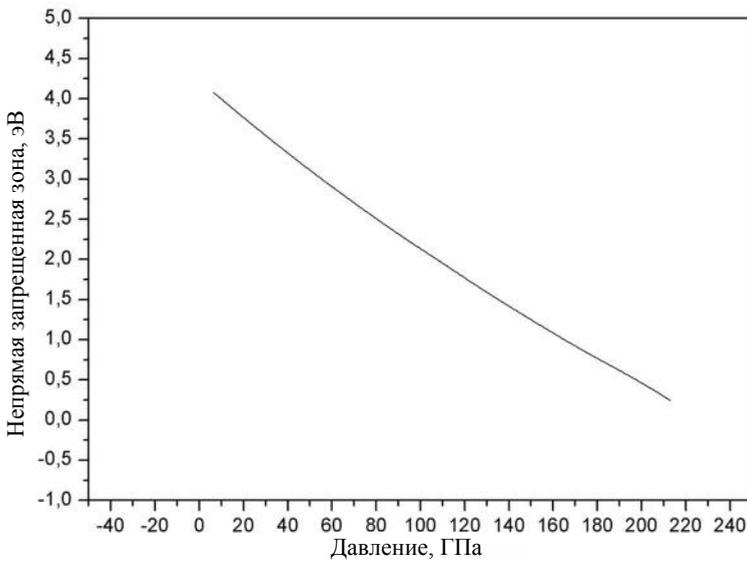


Рис. 8. Ширина запрещенной зоны с непрямыми переходами в зависимости от приложенного одноосного давления.

Аналитическое выражение для твердости

Хорошо известно, что дислокационные линии ковалентно связанных кристаллов не движутся согласованно и дислокационное движение состоит из образования пары изгибов, сопровождаемых их прыжковыми движениями. Изгибы локализованы на химических связях, поэтому движение дислокационных изломов требует возбуждения связывающих электронов в антисвязывающие состояния.

Связывание в ковалентно связанных кристаллах локализовано, в отличие, например, от металлического связывания. По аналогии со стандартными обменными химическими реакциями, в [25] разработано химическую теорию подвижности дислокаций в таких соединениях. Конечно, эта теория сильно отличается от известной теории Пайерлса для подвижности дислокаций в металлах из-за присутствия коллективных электронов в металлах.

Для изгибного движения пары электронных пар должны быть сначала разорваны, а затем переделаны, что приведет к образованию двух неспаренных электронов, когда процесс сдвига атомов завершится наполовину. Энергетическое разрушение электрон-парной связи внутри кристалла означает, что два электрона возбуждаются из валентной зоны в зону проводимости, поэтому энергия активации, необходимая для пластического скольжения, превышает средневзвешенную запрещенную зону, например, в два раза. Это значение обычно извлекается из действительной части экспериментальной наблюдаемой электронной диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$. В рамках изотропной модели Пенна [26] для зонной структуры диэлектриков (см. рис. 9), можем найти $\epsilon_1(0)$ в пределе низких частот:

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left[\frac{(\hbar\omega_p)^2}{E_g^2} \right] \left(1 - Q + \frac{1}{3} Q^2 \right), \quad (16)$$

где ω_p – частота плазмы всех валентных электронов, $Q = E_g/4E_F$, E_F – энергия Ферми для газа свободных электронов с плотностью, равной плотности валентных электронов.

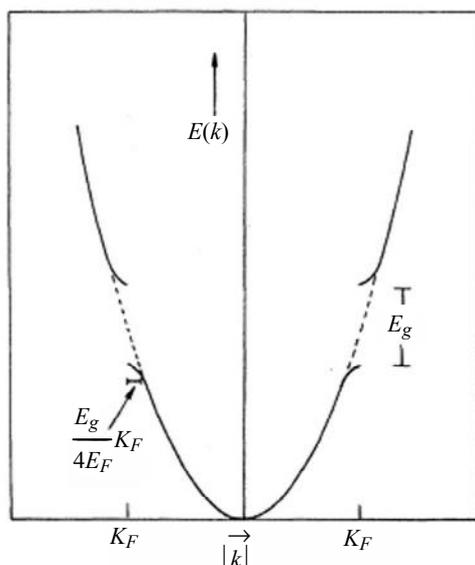


Рис. 9. Зонная структура изотропного диэлектрика модели Пенна [26]; при $E_g \rightarrow 0$ модель Пенна сводится к модели свободных электронов газа или гелиевой модели металла.

E_g – это ширина запрещенной зоны, которая является средневзвешенной величиной всех валентных и запрещенных зон проводимости в твердом теле. Взвешивание среднего пропорционально фактической силе осциллятора перехода, так что локальное поле или экситонные эффекты автоматически учитываются в экспериментальных значениях $\epsilon_1(0)$. Следует отметить, что E_g не равна минимальному косвенному разрыву E_g^{in} . Например, E_g (алмаз) = 13,2 эВ, E_g^{in} (алмаз) = 5,49 эВ. В [27] предполагается, что твердость ковалентного кристалла эквивалентна сумме сопротивлений индентору каждой связи на единицу площади. Очевидно, что сила сопротивления связи прямо пропорциональна запрещенной зоне:

$$H_v = \alpha N_a E_g = \alpha \left(\sum_i \frac{n_i Z_i}{2V_{cell}} \right)^{2/3} E_g = \alpha \left(\frac{N_e}{2} \right)^{2/3} E_g, \quad (17)$$

где V_{cell} – объем ячейки, N_e – плотность электронов на единицу объема, n_i – число атомов i -типа в ячейке, Z_i – число валентных электронов атома i -типа, N_a – число ковалентных связей на единицу площади, α – коэффициент пропорциональности, который включает частичную ионную составляющую (если мы имеем дело с полярным ковалентным кристаллом).

В [28] предложено разделить среднюю энергетическую щель E_g для бинарного полярного ковалентного кристалла на ковалентную или гомополярную щель E_h (представляет чистый ковалентный вклад) и ионную или гетерополярную щель C (представляет ионный вклад или вклад с переносом заряда):

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2. \quad (18)$$

Согласно [29], электростатические силы дальнего действия не влияют напрямую на твердость. В [30] сообщается, что энергии активации скольжения дислокаций в полярных ковалентных кристаллах пропорциональны только гомополярной запрещенной зоне E_h . Таким образом, необходимо заменить E_g в формуле (17) на E_h .

Электроны, локализованные на ковалентных связях, также частично экранируются ионной связью. Это уменьшает эффективное число ковалентных связей на единицу площади по сравнению с таковым для чистых ковалентных кристаллов.

В [27] введен поправочный коэффициент $\exp(-\gamma f_i)$ для описания этого экранирующего эффекта для полярных ковалентных кристаллов, следовательно, выражение (17) можем записать в виде

$$H_v = \beta N_a E_h e^{-\gamma f_i}, \quad (19)$$

где f_i – ионность химической связи [28]:

$$f_i = 1 - \frac{E_h^2}{E_g^2}. \quad (20)$$

Для нахождения коэффициентов β и γ в [27] использованы экспериментальные данные для 29 полярных и гомополярных ковалентных кристаллов. Окончательная полуэмпирическая формула выглядит так

$$H_v = 14 N_a E_h e^{-1,191 f_i}. \quad (21)$$

Коэффициент 14 выбран таким образом, что переменные H_v , N_a и E_h выражаются в единицах измерения ГПа, \AA^{-2} и эВ соответственно.

Эта формула легко распространяется на многокомпонентное соединение. Твердость может быть выражена как среднее геометрическое значение твердости всех псевдобинарных систем в твердом теле.

Используя данные из табл. 3, получаем значение для теоретической твердости, $H_v(2) = 92,22$ ГПа.

Таблица 3. Физические величины, связанные с расчетом давления металлизации и твердости алмаза

$E_g = E_h$, эВ	f_i	N_a , Å ⁻²	E_F , эВ
13,2	0	0,499	28,9

Аналитическое выражение для критического давления металлизации

Теперь можем получить условие давления для границы равновесия на фазовой диаграмме давление–температура. Эта кривая между диэлектриком (α -фаза) и металлом (β -фаза) соответствует нулю разницы в свободной энергии Гиббса между двумя фазами:

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \Delta E(P, T) + P\Delta V_{\alpha\beta}(P, T) - T\Delta S_{\alpha\beta}(P, T) = 0. \quad (22)$$

Поэтому, если необходимо сравнить аналитические выражения для твердости и критического давления, то разницу во внутренней энергии $\Delta E(P, T)$ оценивают с помощью ранее упомянутой модели Пенна [26] для изолирующей фазы. Металлическая фаза описывается моделью свободного электронного газа, что является предельным случаем для модели Пенна, когда $E_g \rightarrow 0$.

Реальное приближение для полной энергии единичной частицы [26] для изоляционного корпуса в рамках данной модели есть

$$E^{ins} = E_F \left[\frac{3}{5} + 3Q^3 \left(1 + \ln \frac{1}{2} Q \right) - 4Q^3 \right], \quad (23)$$

где E_F и Q взяты из уравнения (16).

Для металлического случая только первый член в (23) необходим для определения полной энергии одной частицы:

$$E^{met} = \frac{3}{5} E_F. \quad (24)$$

Широкий спектр экспериментальных наблюдений свидетельствует о том, что при сочетании одноосного и гидростатического давлений происходит трансформация алмазной или сфалеритной структуры в структуру β -Sn или структуру каменной соли. Структуры стремятся к структуре каменной соли по мере увеличения ионности (f_i) и отталкивания между подобными ионами. В [31] систематизированы имеющиеся данные и предложена следующая формула аппроксимации:

$$-\frac{\Delta V_{\alpha\beta}}{V_{\alpha}(P)} = 0,209 - 0,056 f_i, \quad (25)$$

где $V_{\alpha}(P)$ соответствует фазе диэлектрика непосредственно перед точкой перехода.

В частности, эта формула отлично описывает экспериментальные данные $\Delta V_{\alpha\beta}/V_{\alpha}(P)$ для гомополярных чистых ковалентных кристаллов [32]: Si (22,7 %), Ge (20,7 %), Sn (20,9 %).

В предположении нулевой температуры окончательная формула (22) имеет вид

$$-E_F \left[3Q^2 \left(1 + \ln \frac{1}{2} Q \right) - 4Q^3 \right] - PV_\alpha(P)(0,209 - 0,056 f_i) - 0\Delta S_{\alpha\beta}(P, T) = 0, \quad (26)$$

и наконец:

$$P = - \frac{E_F \left[3Q^2 \left(1 + \ln \frac{1}{2} Q \right) - 4Q^3 \right]}{V_\alpha(P)(0,209 - 0,056 f_i)}. \quad (27)$$

Используя E_g и E_F из табл. 3, а также $V_\alpha(P)$ из нашего электронного расчета структуры ($V_\alpha(P) = 65,26 \text{ а.е.}^3$) получаем аналитическую оценку для критического переходного давления, $Pm(2) = 187,67 \text{ ГПа}$

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Проведенные исследования показывают, что критическое давление металлизации значительно превышает твердость алмаза. Поскольку движение дислокации требует разрыва связей и, следовательно, электроны перемещаются в зону проводимости, существует тесная связь между фазовыми превращениями и значениями твердости на первой стадии для обоих процессов. Однако мы должны принять во внимание так называемый “размерный фактор”. Твердость растет при уменьшении нагрузки на индентор. С другой стороны, металлизация требует структурной перестройки решетки в целом (в случае алмаза она выглядит как переход кубический кристалл \rightarrow β -олово с уменьшением объема $\sim 20\%$ объема). Электростатические силы дальнего действия непосредственно не влияют на твердость, и поэтому энергии активации скольжения дислокаций в полярных ковалентных кристаллах пропорциональны только гомополярной запрещенной зоне E_h . Другой пример может быть получен из уравнений (4)–(6). Потенциал Кулона дальнего действия $V_R^C(r_R)$ выражается через структурные константы, которые суммируются по всем внешним оболочкам относительно R -го атома.

С. М. Січкач

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАН України, м. Київ, Україна

Викликана тиском металлізація алмазу при кімнатній температурі

Використано чотири різних методи для перевірки гіпотези про можливість чисельну еквівалентність між твердістю алмазу і критичним тиском металізації. Початковий розрахунок зовнішнього тиску під час моделювання створення кристала при одноосовому напруженні дає нижню межу критичного значення тиску $Pm(1) = 213 \text{ ГПа}$. Це значення порівнювали з напівемпіричними результатами, отриманими на основі моделі Пенна для діелектрика, $Pm(2) = 187,67 \text{ ГПа}$. Експериментально визначено значення твердості за Віккерсом $H_v(1) = 92 \text{ ГПа}$, при цьому для порівняння використовували напівемпіричний підхід. В рамках моделі Пенна теоретичне значення твердості алмазу складає $H_v(2) = 92,22 \text{ ГПа}$.

Ключеві слова: алмаз, металізація, твердість, критичний тиск, модель Пенна.

Four different techniques were used to test the hypothesis of the possible numerical equivalency between diamond hardness and critical metallization pressure. *Ab initio* calculation of the outer pressure during modeling distortion crystal by uniaxial stress gives us the lower limit of a critical pressure quantity, $P_m(1) = 213$ GPa. This value we compare with semi-empirical results based upon Penn model for insulator, $P_m(2) = 187,67$ GPa. Experiment determines the value of the Vickers hardness, $H_v(1) = 92$ GPa, and also semi-empirical approach is used for comparative purposes. Theoretical hardness value, again in framework of Penn model, is $H_v(2) = 92,22$ GPa.

Keywords: diamond, metallization, hardness, critical pressure, Penn model.

1. Трефилов В.И., Мильман Ю.В. Особенности пластической деформации кристаллов с ковалентными связями. *ДАН СССР*. 1963. Т. 153. С. 824–827.
2. Gilman J.J. Mechanism of shear-induced metallization. *Czech. J. Phys.*, 1995. Vol. 45, no. 12. P. 913–919.
3. Dub S., Lytvyn P., Strelchuk V., Nikolenko A., Stubrov Yu., Petrusha I., Taniguchi T., Ivakhnenko S. Vickers hardness of diamond and cBN single crystals: AFM approach. *Crystals*. 2017. Vol. 7, no. 12. art. 369.
4. Ruoff A.L., Luo H. Pressure strengthening: A possible route to obtaining 9 Mbar and metallic diamonds. *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70, no. 4. P. 2066–2070.
5. Van Camp P.E., Van Doren V.E., Devreese J.T. Theoretical study of diamond under strong anisotropic stresses. *Solid State Commun.* 1992. Vol. 84. P. 731–733.
6. Surh H.P., Louie S.G., Cohen M.L. Band gaps of diamond under anisotropic stress. *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45. P. 8239–8247.
7. Nielsen O.H. Optical phonons and elasticity of diamond at megabar stresses. *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 34. P. 5808–5819.
8. Gogotsi Y.G., Kailer A., Nickel K.G. Pressure-induced phase transformations in diamond. *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, no. 3. P. 1299–1304.
9. Sichkar S. M. Why HfB₂ is not Superconductor. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. Vol. 28. P. 719–724.
10. Savrasov S.Yu., Savrasov D.Yu. Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 46, no. 19. P. 12181–12195.
11. von Barth U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. *J. Phys. C*. 1972. Vol. 5, no. 13. P. 1629–1642.
12. Perdew J.P.; Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 46, no. 11. P. 6671–6687.
13. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49, no. 23. P. 16223–16233.
14. Landau L.D., Lifshitz E.M. A Course of Theoretical. Vol. 7. Physics Theory of Elasticity. Pergamon Press, 1970.
15. Himpsel F.J., van der Veen J.F., Eastman D.E. Experimental bulk energy bands for diamond using *hν*-dependent photoemission. *Phys. Rev.* 1980. Vol. 22, no. 4. P. 1967–1971.
16. Clark C.D., Dean P.J., Harris P.V. Intrinsic edge absorption in diamond. *Proc. Roy. Soc. A*. 1964. Vol. 277. no. 1370. P. 312–329.
17. Calzaferri G., Rytz R. The band structure of diamond. *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, no. 26. P. 11122–11124.
18. Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Vol. 17a. / ed. O. Madelung. New York: Springer-Verlag, 1982.
19. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / ed. by M.E. Levinshstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley and Sons, Inc., 2001. 216 p.
20. Cohen M.L., Heine V. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. *Solid State Physics*. 1970. Vol. 24. P. 37–248.

21. Panling L. The Nature of the Chemical Bond. 3d ed. NY: Ithaca, Cornell University Press, 1980. 126 p.
22. Philipp H.R., Ehrenreich H. Optical properties of semiconductors. *Phys. Rev.* 1963. Vol. 129, no. 4. P. 1550–1560.
23. Lee S., Dehesa S., Dow J.D. Theoretical investigation of the pressure dependences of energy gaps in semiconductors. *Phys. Rev. B.* 1985. Vol. 32, no. 2. P. 1152–1155.
24. McSkimin H.J., Bond W.L. Elastic moduli of diamond. *Phys. Rev.* 1957. Vol. 105. P. 116–120.
25. Gilman J.J. Why diamond is very hard. *Phil. Mag. A.* 2002. Vol. 82, no. 10. P. 1811–1820.
26. Penn D. R. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.* 1962. Vol. 128. P. 2093–2097.
27. Gao F.M., He J.L., Wu E.D. Hardness of covalent crystals. *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, no. 1. art. 015502.
28. Phillips J.C. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Rev. Mod. Phys.* 1970. Vol. 42. P. 317–321.
29. The Science of Hardness Testing and Its Research Applications / eds. J.H. Westbrook, H. Conrad. USA: ASM, Metals Park, Ohio, 1973.
30. Siethoff H. Homopolar band gap and thermal activation parameters of plasticity of diamond and zinc-blende semiconductors. *J. Appl. Phys.* 2000. vol. 87. P. 3301.
31. Van Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. III. Pressure-temperature phase diagrams, heats of mixing, and distribution coefficients. *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 7, no. 7. P. 1479–1507.
32. Jamieson J.C. Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium. *Science.* 1963. Vol. 139. P. 762–766.

Поступила в редакцию 18.03.19

После доработки 25.03.19

Принята к публикации 29.03.19