

# Упругие параметры моно- и поликристаллических вюрцитоподобных BeO и ZnO: *ab initio* расчеты

© И.Р. Шеин, В.С. Кийко\*, Ю.Н. Макурин\*, М.А. Горбунова\*, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\*Уральский государственный технический университет (УПИ),  
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: shein@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2006 г.)

В окончательной редакции 18 сентября 2006 г.)

Полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2K) выполнены расчеты структурных и упругих параметров (упругие константы, модули всестороннего сжатия, сдвига и модуль Юнга, коэффициенты Пуассона и Ламэ) идеальных вюрцитоподобных монооксидов бериллия и цинка. В рамках модели Фойхта–Реусса–Хилла проведена их аппроксимация для поликристаллических BeO и ZnO. Результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и использованы для численных оценок скоростей звука и температур Дебая поликристаллов BeO и ZnO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-08-01279) и гранта государственной поддержки ведущих школ РФ № НШ 5138.2006.3.

PACS: 61.50.Ah, 62.20.Dc

## 1. Введение

Вюрцитоподобные монооксиды бериллия и цинка (BeO, ZnO) являются широкозонными полупроводниками, обладают интересным набором электрофизических, оптических, механических характеристик и находят применение в электронике, при создании сенсоров, оптических покрытий, скинтилляторов, а также привлекают внимание в качестве материалов термолюминесцентных, экзосмиссионных и ЭПР-дозиметров ионизирующих излучений [1–4].

При интерпретации и прогнозе ряда физических свойств этих систем (структурных, когезионных, электронно-энергетических, электрофизических, оптических и некоторых других) плодотворными оказались *ab initio* методы зонной теории [5–13], использующие модель периодического (идеального) кристалла. Между тем в связи с известными трудностями выращивания монокристаллов BeO и ZnO подавляющее большинство экспериментальных данных по свойствам этих оксидов получено для поликристаллических, керамических образцов, а также для пленок, ультрадисперсных порошков или различных наноструктур [1–4,14,15].

В настоящей работе проведены систематические *ab initio* расчеты упругих параметров монокристаллов BeO и ZnO: упругих констант  $C_{ij}$ , модулей всестороннего сжатия  $B$ , модулей сдвига  $G$ , коэффициентов Пуассона  $\nu$ , модулей Юнга  $E$ . Эти данные использованы затем для оценок (в рамках модели Фойхта–Реусса–Хилла) соответствующих параметров для BeO и ZnO поликристаллов, для которых определены также величины скоростей звука и температуры Дебая  $\Theta_D$ .

## 2. Метод расчета

Монооксиды бериллия и цинка имеют структурный тип  $B4$  (вюрцит, пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$ ). Решетка образована плотнейшей упаковкой ионов кислорода с тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами. Катионы ( $M = \text{Be}, \text{Zn}$ ) занимают половину тетраэдрических пустот. Элементарная ячейка включает по два атома  $M$  и кислорода ( $Z = 2$ ). Атомы  $M$  располагаются в позициях  $(0, 0, 0)$  и  $(1/3, 2/3, 1/2)$ , атомы кислорода — в позициях  $(0, 0, z)$  и  $(1/3, 2/3, 1/2 + z)$ . Структура определяется параметрами решетки  $(a, c)$  и „внутренним“ структурным параметром  $z$ . Для идеальной структуры вюрцита отношение  $c/a = 1.633$ , параметр  $z = 0.375$ .

Все расчеты проведены полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [16]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [17]. Радиусы атомных сфер составляли 1.5 а.е. (Be), 1.76 а.е. (Zn) и 1.5 а.е. (кислород). Набор плоских волн  $K_{\text{cut}}$  определялся как  $R_{\text{mt}}K_{\text{cut}} = 9.0$ . Число  $k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна составляло 76.

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные параметры. На первом этапе проведена полная структурная оптимизация идеальных структур типа  $B4$  — BeO и ZnO — по условиям минимизации полной энергии ( $E < 0.001$  mRy) и сил, действующих на атомы ( $f_i < 0.5$  mRy/a.u.). Сопоставление результатов FLAPW-GGA-расчетов с экспериментальными данными приведено в табл. 1. Видно, что для BeO и ZnO параметры  $a$  и  $c$  завышены (по сравнению с

**Таблица 1.** Оптимизированные структурные параметры вюрцитоподобных BeO, ZnO, полученные в рамках FLAPW-GGA-расчетов, в сравнении с экспериментальными данными

Фаза	Источник	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$	$z, \text{Å}$	
BeO	Наши данные	<b>2.7208</b>	<b>4.4017</b>	<b>1.6178</b>	<b>0.3800</b>	
	Эксперимент	[18]	2.698	4.377	1.624	0.378
		[19]	2.698	4.277	1.585	0.379
		[20]	2.699	4.385	1.625	0.378
		[21]	2.698	4.377	1.622	0.378
		[22]	2.698	4.377	1.622	0.379
Среднее	<b>2.698</b>	<b>4.359</b>	<b>1.616</b>	<b>0.378</b>		
	$\delta, \%$	0.85	0.98	0.14	0.53	
ZnO	Наши данные	<b>3.2706</b>	<b>5.2686</b>	<b>1.6111</b>	<b>0.3788</b>	
	Эксперимент**	<b>3.2497</b>	<b>5.2055</b>	<b>1.6020</b>	<b>0.3826</b>	
	$\delta, \%$	0.64	1.21	0.57	0.99	

\*  $\delta = (a^{\text{exp}} - a^{\text{theor}})/a_{ij}^{\text{exp}}$ .

\*\* Среднее значение (по данным разных авторов, см. обзор [4]).

экспериментом) на 0,9, 0,7 и 1,0, 1,2% соответственно. Экспериментальные величины — отношения  $c/a$  и параметры  $z$  — также воспроизводятся в наших FLAPW-GGA-расчетах с точностью не хуже 1%, что при описании структурных параметров в рамках методов, использующих GGA-приближение, является стандартным отклонением.

3.2. Упругие константы монокристаллов BeO, ZnO. Согласно [23], упругие постоянные  $C_{ijkl}$  получают при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла  $E(V, \alpha)$  по малой величине деформации  $\alpha$ . Следуя основному термодинамическому соотношению для деформируемых твердых тел [24] и ограничиваясь (ввиду малости деформаций) квадратичными членами ряда, имеем

$$dE = TdS + V_0 \sum C_{ijkl} \alpha_{kl} d\alpha_{ij} \quad (1)$$

или после интегрирования

$$E = E_0 + T\Delta S_{\text{def}} + \frac{1}{2} V_0 \sum C_{ijkl} \alpha_{ij} \alpha_{kl}. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta S_{\text{def}}$  — изменение энтропии при деформации кристалла,  $V_0$  и  $E_0$  — объем ячейки и полная энергия недеформированного кристалла,  $\alpha_{ij}$  — тензор деформации ( $i, j = x, y, z$ ).

Поскольку тензор деформации симметричен ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ),  $xx = 1, yy = 2, zz = 3, xy = yx = 6, xz = zx = 5$  и  $yz = zy = 4$  [24]. Для гексагональных кристаллов число компонентов тензора модулей упругости уменьшается до пяти [25]:  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$  и  $C_{55}$ . Поскольку FLAPW-GGA-расчеты выполнены при условии  $T = 0\text{K}$ , в дальнейшем энтропийный член в уравнении (2) не учитывается.

Для гексагональных (вюрцитоподобных) кристаллов в общем случае матрица искажений (деформаций) имеет

вид [25]

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & 1 + \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & 1 + \alpha_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Для определения пяти указанных компонент тензора модулей упругости (упругих констант  $C_{ij}$ ) необходимо приложить пять различных напряжений и, следовательно, провести расчеты кристаллов при пяти различных деформациях. К ним относятся следующие.

1) Равномерное растяжение в плоскости  $xy$ . В этом случае объем кристалла растёт, матрица искажений записывается в виде

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Поскольку гексагональная симметрия кристалла сохраняется, подставляя (4) в (2), получаем

$$E(V, \alpha) = E_0 + V_0(C_{11} + C_{12})\alpha^2. \quad (5)$$

2) Растяжение вдоль оси  $x$  и сжатие вдоль оси  $y$ . В этом случае объем кристалла не меняется, матрица искажений имеет вид

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

При этом симметрия кристалла меняется от гексагональной до моноклинной, и уравнение (2) приобретает вид

$$E(V, \alpha) = E_0 + V_0(C_{11} - C_{12})\alpha^2. \quad (7)$$

В результате решения уравнений (5) и (7) получаются упругие константы  $C_{11}$  и  $C_{12}$ .

3) Растяжение вдоль оси  $z$  при сохранении гексагональной симметрии. В этом случае

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix}, \quad (8)$$

что приводит уравнение (2) к виду

$$E(V, \alpha) = E_0 + \frac{1}{2} V_0 C_{33} \alpha^2, \quad (9)$$

позволяющему рассчитать упругую константу  $C_{33}$ .

4) Упругую константу  $C_{55}$  можно получить при введении искажений, переводящих кристалл в триклинную симметрию:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \alpha & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Такой тип искажений позволяет представить уравнение (2) в виде

$$E(V, \alpha) = E_0 + 2V_0 C_{55} \alpha^2. \quad (11)$$

**Таблица 2.** Упругие константы  $C_{ij}$  (GPa) вюрцитоподобных BeO и ZnO, полученные в рамках FLAPW-GGA-расчетов, в сравнении с экспериментальными данными

Фаза	Источник	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}^*$	
BeO	Наши данные	<b>410.8</b>	<b>115.6</b>	<b>84.6</b>	<b>446.1</b>	<b>129.1</b>	<b>147.6</b>	
	Эксперимент	[26]	460.6	126.5	88.5	491.6	147.7	167.0
		[27]	470	168	119	494	153	152
		[28]	468	130	120	497	148	169
	Среднее	<b>466.2</b>	<b>141.5</b>	<b>109.2</b>	<b>494.2</b>	<b>149.6</b>	<b>162.7</b>	
$\delta, \text{**}\%$	11.9	18.3	22.5	9.7	13.7	9.3		
ZnO	Наши данные	<b>195.4</b>	<b>111.2</b>	<b>92.5</b>	<b>199.8</b>	<b>39.6</b>	<b>42.1</b>	
	Эксперимент***	<b>203.2</b>	<b>116.6</b>	<b>104.8</b>	<b>206.9</b>	<b>42.6</b>	<b>42.7</b>	
	$\delta, \text{**}\%$	3.8	4.5	11.7	3.4	7.1	1.3	

\*  $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$ .

\*\*  $\delta = (C_{ij}^{\text{exp}} - C_{ij}^{\text{theor}})/C_{ij}^{\text{exp}}$ .

\*\*\* Среднее значение (по данным разных авторов, см. обзор [4]).

5) Упругую константу  $C_{13}$  можно получить из расчета модуля всестороннего сжатия (растяжения)  $B_0$ . Матрица деформаций в этом случае имеет вид

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix}, \quad (12)$$

и уравнение (2) преобразуется к виду

$$E(V, \alpha) = E_0 + \frac{1}{2} V_0 (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \alpha^2. \quad (13)$$

Результаты FLAPW-GGA-расчетов всех констант  $C_{ij}$  в рамках описанной процедуры для BeO и ZnO суммированы в табл. 2. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что расчеты систематически занижают величины  $C_{ij}$ , что связано с отмеченным ранее систематическим завышением равновесных параметров решетки в рамках GGA-приближения. Наилучшее согласие достигнуто для констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{33}$  ZnO: отклонение теоретических величин от усредненных экспериментальных данных не превышает 4.5%. Для констант  $C_{44}$  и  $C_{13}$  эти отклонения составляют около 7 и 12% соответственно. Для BeO соответствие рассчитанных и экспериментально измеренных величин  $C_{ij}$  оказывается значительно хуже: отклонения составляют от 10 до 22%. Наибольшие расхождения обнаружены для констант  $C_{33}$  (22.5%),  $C_{12}$  (18.3%) и  $C_{13}$  (13.7%).

Следует учитывать, что все имеющиеся экспериментальные данные относятся к поликристаллическим образцам (т.е. зависят от способов их приготовления: прессования, отжига, а также пористости, размеров зерен и т.д.) и величины измеренных  $C_{ij}$  различаются достаточно существенно (вплоть до  $\sim 30$  GPa для константы  $C_{13}$  оксида бериллия). Отметим также, что в имеющихся теоретических *ab initio* расчетах констант  $C_{ij}$  для BeO и ZnO средние отклонения получаемых данных от экспериментов составляют около 10–25% [4,5,29,30].

3.3. Упругие параметры моно- и поликристаллических BeO и ZnO. Наряду с константами  $C_{ij}$  для описания упругого поведения материалов широко используют такие параметры, как модули всестороннего сжатия, сдвига, модули Юнга, коэффициенты Пуассона. Для монокристаллов эти параметры могут быть определены с помощью величин упругих констант  $C_{ij}$ , получаемых в *ab initio* расчетах.

Известны два основных метода аппроксимации упругих констант: Фойхта [31] и Реусса [32], которые дают асимптотически максимальные (метод Фойхта) и минимальные (метод Реусса) значения упругих параметров. Так, значения модуля всестороннего сжатия  $B$  по методу Фойхта [31] определяются как

$$B_V = \frac{2}{9} \left( C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right). \quad (14)$$

В методе Реусса [32] модуль  $B$  определяется как

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}. \quad (15)$$

Модули сдвига  $G$  по Фойхту [31] и Реуссу [32] имеют соответственно вид

$$C_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66}), \quad (16)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2 C_{55} C_{66}}{3B_V C_{55} C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2 (C_{55} + C_{66})}, \quad (17)$$

где  $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$ .

Другими часто используемыми параметрами упругости материалов являются коэффициенты Пуассона  $\nu$  и модули Юнга  $E$ , а также компоненты тензора упругой податливости  $s_{ij}$ . Для кристаллов с гексагональной сим-

**Таблица 3.** Объемные модули  $B$  (GPa), модули сдвига  $G$  (GPa), модули Юнга  $E$  (GPa), коэффициенты Пуассона  $\nu$ , Ламэ  $\lambda$ ,  $\mu$  и всестороннего сжатия  $\tau$  для вюрцитоподобных BeO, ZnO, полученных в рамках FLAPW-GGA-расчетов, в сравнении с имеющимися экспериментальными данными

Параметры	BeO			ZnO		
	Расчет		Эксперимент	Расчет		Эксперимент
	Монокристалл	Поликристалл		Монокристалл	Поликристалл	
Модули сжатия по Фойхту ( $B_V$ ) по Реуссу ( $B_R$ )	204.14 192.65	198.39	210 [8]	131.43 108.63	120.03	183 [18] 142.6 [19] 134 [34] 139.4 [35]
Модули сдвига по Фойхту ( $G_V$ ) по Реуссу ( $G_R$ ) $E$	146.67 144.51 369.64 ( $E_1$ ) 418.94 ( $E_3$ )	145.59 350.9	142 [36] 102 [37]	43.90 43.16 121.95 ( $E_1$ ) 144.04 ( $E_3$ )	43.53 116.5	44 [29] 44.17 [35] 111.2 [34] 119.9 [35]
$\nu$	0.252 ( $\nu_{12}$ ) 0.142 ( $\nu_{13}$ )	0.205	0.380 [37] 0.249 [26]	0.448 ( $\nu_{12}$ ) 0.255 ( $\nu_{13}$ )	0.338	0.351 [34] 0.357 [35]
$\lambda$	–	101.3	–	–	91.0	–
$\mu$	–	145.6	–	–	43.5	–
$\tau, 10^{-3}$	–	5.04	4.76 [8]	–	8.33	5.46–7.46*

\* Приводятся максимальное [34] и минимальное [16] значения.

метрией величны  $s_{ij}$  находятся следующим образом [33]:

$$(s_{11} + s_{12}) = C_{33}/C, \quad (s_{11} - s_{12}) = 1/(C_{11} - C_{12}),$$

$$s_{13} = -C_{13}/C, \quad s_{33} = (C_{11} + C_{12})/C, \quad s_{55} = 1/C_{55}, \quad (18)$$

где  $C = [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]$ .

Для гексагональных кристаллов линейно независимы два коэффициента Пуассона (в случаях приложения деформирующих сил вдоль осей  $x$ ,  $y$  и вдоль оси  $z$  [33])

$$\nu_{12} = -s_{12}/s_{11}, \quad \nu_{13} = -s_{13}/s_{11}. \quad (19)$$

Модуль Юнга при одноосном нагружении определяется как отношение напряжения к относительной деформации вдоль оси нагружения, и его компоненты обратно пропорциональны диагональным элементам матрицы упругой податливости. Для кристаллов с гексагональной симметрией эти величины будут равны

$$E_1 = E_2 = 1/s_{11}, \quad E_3 = 1/s_{33}. \quad (20)$$

Рассчитанные по выражениям (14)–(20) параметры упругости монокристаллов BeO, ZnO приведены в табл. 3. Их сравнение показывает, что модули всестороннего сжатия  $B_{V,R}$  для BeO на 56–77% выше, чем для ZnO, тогда как модули сдвига BeO значительно (примерно в 3.4 раза) превышают значения  $G_{V,R}$  для ZnO. Эти результаты хорошо согласуются с данными предшествующих расчетов [34,35] и могут быть легко интерпретированы с учетом различий структурных параметров BeO и ZnO. Поскольку энергетические факторы (кинетический, потенциальный и обменно-корреляционный вклады в полную энергию кристалла), определяющие величины

модулей сжатия и сдвига, коррелируют с минимальными межатомными расстояниями  $d$  [38], для ионных кристаллов существуют простые зависимости:  $B \sim 1/d^{3.5}$  [39] и  $G \sim 1/d^5$  [40]. Для BeO и ZnO величины  $d$  (длины связей металл–кислород) составляют  $d(\text{Be–O}) = 1.66 \text{ \AA}$  и  $d(\text{Zn–O}) = 1.99 \text{ \AA}$ . Отметим также, что для ковалентных и ионных кристаллов соотношения модулей сжатия и сдвига составляют  $G \sim 1.1B$  и  $G \sim 0.6B$  соответственно [39]. Согласно нашим расчетам, для BeO  $G_V = 0.72B_V$  ( $G_R = 0.75B_R$ ), для ZnO  $G_V = 0.33B_V$  ( $G_R = 0.40B_R$ ). Непосредственно связанные с модулями сжатия и сдвига модули Юнга  $E_1$  ( $E_3$ ) и коэффициенты Пуассона  $\nu_{12}$  ( $\nu_{13}$ ) для BeO оказываются примерно в 3 раза больше и на  $\sim 34$ –57% меньше, чем для ZnO, соответственно (табл. 3).

Подчеркнем, что указанные параметры получены на основе FLAPW-GGA-расчетов для монокристаллических оксидов, тогда как реальные материалы BeO, ZnO являются поликристаллическими системами, представляющими собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией. Поэтому для численных оценок их упругих параметров необходимо ввести определенные процедуры усреднения величин, получаемых при расчетах монокристаллов.

Одним из способов, часто привлекаемых для оценки упругих характеристик поликристаллических материалов, является процедура Фойхта–Реусса–Хилла [31,32,41]. В рамках этой аппроксимации модуль сдвига  $G$ , модуль всестороннего сжатия  $B$  и изотермический коэффициент всестороннего сжатия  $\tau$  имеют простой

**Таблица 4.** Полуэмпирические оценки скоростей звука  $v$  (m/s) и температур Дебая  $\Theta_D$  (K) на основе FLAPW-GGA-расчетов упругих характеристик кристаллов BeO, ZnO в сравнении с экспериментальными данными

Параметры	BeO		ZnO	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Скорость звука продольная $v_l$ поперечная $v_s$	10222	12370 [26] 11950 [43]	5251	5850 [34] 5938 [35]
	7033	7449 [26]	2804	2810 [34] 2803 [35]
	средняя $\bar{v}$	7656	—	3132
$\Theta_D$	1188	1280 [26] 1270 [44]	405	418 [44]

вид

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \quad B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad \tau = \frac{1}{B}. \quad (21)$$

С помощью величин  $G$  и  $B$  легко определить коэффициент Пуассона  $\nu$ , модуль Юнга  $E$ , а также коэффициенты Ламэ  $\mu, \lambda$  для поликристаллов

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (22)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}. \quad (23)$$

Указанные величины суммированы в табл. 3. Видно, что отклонения расчетных величин от экспериментальных данных составляет для модулей сжатия от 6 (BeO) до 25% (ZnO), для модулей сдвига от 15 (BeO) до 1.2% (ZnO), для модулей Юнга около 2% (ZnO), для коэффициентов Пуассона от 49 (BeO) до 5% (ZnO). Отметим также, что для ионных кристаллов типичное значение коэффициентов Пуассона составляет  $\nu \sim 0.25$  [40]. В наших расчетах величины  $\nu$  равны 0.205 (BeO) и 0.338 (ZnO).

Полученный при расчетах набор упругих параметров оказывается полезным для полуэмпирических оценок ряда других физических свойств поликристаллических материалов. Например, легко определить [25] поперечные  $v_s$  и продольные  $v_l$  компоненты скорости звука

$$v_s = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2}, \quad v_l = \left(\frac{B + \frac{3}{4}G}{\rho}\right)^{1/2}, \quad (24)$$

где  $\rho$  — плотность кристалла. Усредненную скорость звука можно записать в виде

$$\bar{v} = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3}. \quad (25)$$

Воспользовавшись величиной средней скорости звука, можно оценить температуру Дебая  $\Theta_D$  [42]

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 n \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)\right]^{1/3} \bar{v}, \quad (26)$$

где  $n$  — число атомов в формульной единице,  $N_A$  — число Авогадро,  $k_B$  — константа Больцмана,  $M$  — молекулярный вес.

Приведенные в табл. 4 величины свидетельствуют о том, что теоретические оценки не только воспроизводят тенденцию изменения компонент скорости звука и температуры Дебая при переходе от BeO к ZnO, но и вполне разумно согласуются с экспериментальными значениями этих параметров для каждого из оксидов. Так, отклонения величин для поперечной  $v_s$  и продольной  $v_l$  компонент скорости звука для BeO составляют около 6 и 19%, для ZnO — менее 1 и 12% соответственно. Отклонения теоретических оценок от экспериментальных определений температуры Дебая не превышают 7.3 (BeO) и 3% (ZnO).

#### 4. Заключение

В настоящей работе с помощью полнопотенциального метода FLAPW-GGA выполнены систематические *ab initio* расчеты структурных (параметры решеток) и упругих параметров (упругие константы, модули всестороннего сжатия, сдвига и модуль Юнга, коэффициенты Пуассона и Ламэ) двух изоструктурных и изоэлектронных оксидов — идеальных вюрцитоподобных BeO и ZnO — и в рамках модели Фойхта–Реусса–Хилла проведена аппроксимация упругих параметров для поликристаллических оксидов.

Сравнение с экспериментальными данными свидетельствует о том, что расчеты не только полностью воспроизводят основные соотношения структурных и упругих параметров BeO и ZnO, но и разумно описывают эти параметры для каждого из оксидов. При этом отклонение расчетных параметров от экспериментальных для постоянных решетки составляет менее 1%, для модулей сжатия, сдвига и коэффициента Пуассона — от 6 до 25%. Отметим, что подобные расхождения наблюдаются также между экспериментальными данными, полученными для поликристаллических образцов BeO и ZnO (в зависимости от метода синтеза и приготовления конкретных образцов).

Как отмечалось, BeO, ZnO и родственные оксиды представляют особый интерес при разработке различных полифункциональных керамических материалов, причем одним из основных способов модификации их свойств является легирование различными примесями. Поскольку *ab initio* зонные расчеты широко применяются при моделировании эффектов легирования кристаллов, использование изложенного подхода может стать весьма полезным для прогноза упругих свойств легированных

поликристаллических материалов на основе вюрцитоподобных оксидов. Кроме того, получаемые в расчетах величины  $\Theta_D$  дают возможность прогнозировать для широкозонных полупроводников температурную зависимость решеточной теплоемкости; другим важным аспектом использования рассчитанных упругих характеристик могут стать оценки коэффициентов теплоемкости  $\lambda$ .

В заключение отметим, что примененная процедура усреднения для поликристаллов подразумевает изотропность образцов, когда свойства таких поликристаллических агрегатов не зависят от ориентации отдельных зерен. Естественно, этот подход неприменим для оценок упругих характеристик текстурированных тонких пленок или ультрадисперсных материалов (когда размер образца сравним с размерами зерен) и тем более для различных наноструктур (кристаллических нановолокон, нанотрубок и т.д.), большое число которых получено, например, для оксида цинка [45]. *Ab initio* методы расчета упругих параметров таких наноструктур описаны, например, в обзоре [46].

## Список литературы

- [1] P.A. Беляев. Окись бериллия. Атомиздат, М. (1980). 224 с.
- [2] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner. *J. Vacuum Sci. Technol. B* **22**, 932 (2004).
- [3] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay. *Progr. Cryst. Growth Charact. Mater.* **50**, 52 (2005).
- [4] U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **98**, 041 301 (2005).
- [5] V. Milman, M.C. Warren. *J. Phys.: Cond. Matter.* **13**, 241 (2001).
- [6] C.J. Park, S.G. Lee, Y.J. Ko, K.J. Chang. *Phys. Rev. B* **59**, 13 501 (1999).
- [7] P.E. Van Camp, V. Van Doren. *J. Phys.: Cond. Matter.* **8**, 3385 (1996).
- [8] K.J. Chang, M.L. Cohen. *Solid State Commun.* **50**, 487 (1984).
- [9] J.C. Boettger, J.M. Wills. *Phys. Rev. B* **54**, 8965 (1996).
- [10] Y.N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **48**, 4335 (1993).
- [11] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess. *Phys. Rev. B* **62**, 1660 (2000).
- [12] J.E. Jaffe, A.C. Hess. *Phys. Rev. B* **48**, 7903 (1993).
- [13] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio. *Phys. Rev. B* **69**, 094 306 (2004).
- [14] M. Law, J. Goldberger, P. Yang. *Ann. Rev. Mater. Res.* **34**, 83 (2004).
- [15] Z.Y. Fan, J.G. Lu. *J. Nanosci. Nanotech.* **5**, 1561 (2005).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. In: WIEN2k. An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties / Ed. K. Schwarz. Techn. Universität, Wien, Austria (2001).
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] R.M. Hazen, L.W. Finger. *J. Appl. Phys.* **59**, 3728 (1986).
- [19] T.M. Sabine, S. Hogg. *Acta Crystallogr. B* **25**, 2254 (1969).
- [20] G. Vidal-Valat, J.P. Vidal, K. Kurki-Suonio, R. Kurki-Suonio. *Acta Crystallogr. A* **43**, 540 (1987).
- [21] J.W. Downs, F.K. Ross, G.V. Gibbs. *Acta Crystallogr. B* **41**, 425 (1985).
- [22] D.K. Smith, H.W. Newkirk, J.S. Kahn. *J. Electrochem. Soc.* **111**, 78 (1964).
- [23] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [24] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1966). 204 с.
- [25] L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson. *Phys. Rev. B* **51**, 17431 (1995).
- [26] C.F. Cline, H.L. Dunegan, G.W. Henderson. *J. Appl. Phys.* **38**, 1944 (1967).
- [27] G.G. Bentle. *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 125 (1966).
- [28] Н.Н. Сирота, А.М. Кузьмина, Н.С. Орлова. *ДАН СССР* **314**, 856 (1990).
- [29] A. Lichanot, M. Rerat. *Chem. Phys. Lett.* **211**, 249 (1993).
- [30] A.P. Jephcoat, R.J. Hemley, H.K. Mao, R.E. Cohen, M.J. Mehl. *Phys. Rev. B* **37**, 472 (1998).
- [31] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik.* Teubner, Leipzig (1928). P. 716.
- [32] A. Reuss. *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [33] A. Ballano. *IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelectric Frequency Control.* **43**, 56 (1996).
- [34] L.P. Martin, D. Dadon, M. Rosen. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1281 (1996).
- [35] N. Soga, O.L. Anderson. *J. Appl. Phys.* **38**, 2985 (1967).
- [36] R.E. Fryxell, B.A. Chandler. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 283 (1964).
- [37] E. Ryshkewitch. *J. Am. Ceram. Soc.* **34**, 322 (1951).
- [38] D.G. Clerc. *J. Phys. Chem. Sol.* **60**, 103 (1999).
- [39] J.A. Majewski, P. Vogl. *Phys. Rev. B* **35**, 9666 (1987).
- [40] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon. *Ann. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- [41] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. (London) A* **65**, 349 (1952).
- [42] O.L. Anderson. *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 909 (1963).
- [43] P.J. Hagon, S.B. Austerman. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 102 (1971).
- [44] D. Singh, Y.P. Varshni. *Phys. Rev. B* **24**, 4340 (1981).
- [45] Г.С. Захарова, В.Л. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2005). 240 с.
- [46] H. Rafii-Tabar. *Phys. Rep.* **390**, 235 (2004).