

07,01

Условия механической стабильности и упругие свойства кристаллических структур с разной симметрией

© А.И. Гусев, С.И. Садовников

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 19 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 2 марта 2022 г.

Принята к публикации 3 марта 2022 г.

Проведен критический анализ условий упругой устойчивости кристаллических структур разной симметрии как ограничений, накладываемых на их упругие константы c_{ij} . Показано, что условия упругой устойчивости всех кристаллов, за исключением кубических, описываются полиномами от второй до шестой степеней их упругих констант c_{ij} . В явном виде представлены необходимые и достаточные условия упругой устойчивости кристаллов разной симметрии.

Ключевые слова: упругая устойчивость, симметрия, константы упругости, условия стабильности.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52393.292

1. Введение

Изучение упругих свойств кристаллических материалов является актуальной задачей физики твердого тела. Наряду с экспериментальными исследованиями в последние два десятилетия получили распространение *ab initio* расчеты упругих постоянных и модулей твердофазных соединений с разной структурой с использованием теории функционала плотности.

Электронную структуру и упругие свойства моделируемых кристаллических соединений вычисляют полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн с включением локально-орбитального метода (FP-LAPW + *lo*) [1,2], базирующихся на теории функционала плотности (DFT).

В последнее время интенсивно развиваются теоретические методы, позволяющие моделировать возможные структуры соединений и их механические свойства в зависимости от состава, находить выгодные по энергии структуры. Достаточно достоверные результаты удается получить с помощью эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур, реализованного в программе USPEX [3–5].

Энергия кристаллических соединений, моделируемых с помощью эволюционного алгоритма, вычисляется в рамках теории функционала плотности [6] с использованием версии PBE [7] в приближении обобщенного градиента (Generalized Gradient Approximation (GGA)) и метода дополненной волны (Projector-Augmented Wave (PAW)) [8], осуществляемых в коде VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [9,10].

В литературе имеются сотни оригинальных работ, посвященных оценке упругих свойств разнообразных кристаллических веществ.

Структура и упругие свойства нитрида осмия OsN₂ с кубическими и ромбическими решетками, сверхтвердых

нитридов иридия IrN₂ and IrN₃ с кубическими, гексагональной, тетрагональной, моноклинной и несколькими ромбическими структурами, нитрида платины PtN со структурами типа цинковой обманки, ромбической и кубической структурами были изучены в работах [11–13]. Структура и механическая стабильность упругих свойства нитридов ниобия NbN с кубическими структурами NaCl и CsCl и гексагональными δ - и ϵ -структурами, а также тетрагональной и кубических модификаций нитрида бора рассмотрены в работах [14,15].

Тетрагональные, орторомбические и моноклинная фазы азиды серебра AgN₃ с точки зрения их упругих свойств и механической стабильности описаны в работе [16], где показано заметное различие их устойчивости и возможность применения орторомбической модификации азиды серебра в твердофазных реакциях взрывного разложения. Упругие свойства и механическая устойчивость кубических, орторомбических и моноклинных хлоратов и перхлоратов NaClO₃, KClO₃, LiClO₄, NaClO₄, KClO₄ изучены в работе [17].

Структура и механические свойства орторомбической и тригональной фаз CaB₂H₂, орторомбических и моноклинных полиморфов Li₂FeSiO₄, которые могут быть альтернативными катодными материалами, обсуждены в работах Vajeeston'a и соавторов [18,19]. Первопринципные расчеты механических свойств органико-неорганических гибридных CH₃NH₃BX₃ (B = Sn, Pb; X = Br, I) перовскитов с кубической, тетрагональной и орторомбической структурами выполнены в рамках теории функционала плотности в работе [20]. Упругие свойства и механическая стабильность полупроводниковых кубических твердых растворов In_xAl_{1-x}As_ySb_{1-y} изучены в работе [21], в работе [22] рассмотрена механическая стабильность гипса CaSO₄ · 2H₂O.

Методы расчета констант упругой жесткости и механической устойчивости применимы не только к твердо-

фазным кристаллическим соединениям, но и к фуллеритам и материалам на их основе [23–25].

С использованием теоретических методов анализа электронного и кристаллического строения были предсказаны и рассчитаны структуры многочисленных карбидных фаз M_nC_m ($M = \text{Zr, Hf, Nb, Ta}$) [26–32].

Важным показателем стабильности кристаллической структуры является упругая (механическая) устойчивость, критерии которой определяются упругими постоянными. Условия механической устойчивости (стабильности) кристаллических структур обычно формулируются как требования к упругой устойчивости кристаллических решеток и зависят от их симметрии [33].

Критерии упругой устойчивости Борна хорошо известны для кубических кристаллов, в монографии [33] в явном виде представлены критерии устойчивости кубических, гексагональных, тетрагональных и тригональных кристаллов. Однако для кристаллов с более низкой симметрией (особенно ромбических и моноклинных) условия механической стабильности определены не точно или даже ошибочно (см., например, работу [12]). Вывод необходимых и достаточных условий упругой устойчивости кристаллов не тривиальная и достаточно сложная задача, поэтому многие авторы просто цитируют и используют неверные условия устойчивости из работы [12]. В связи с этим в данной работе без громоздких математических выводов в явном виде представлены необходимые и достаточные условия упругой устойчивости кристаллов разной симметрии.

2. Результаты и обсуждение

В зависимости от симметрии кристаллов имеется 7 качественно различных матриц упругих постоянных, отличающихся количеством независимых ненулевых переменных c_{ij} и соответствующих семи кристаллическим системам [33]. В работе [34] рассмотрено 9 качественно различных матриц (по две матрицы с разным числом ненулевых переменных c_{ij} для тетрагональных и тригональных кристаллов с разной точечной симметрией). Однако Федоров [33] показал, что при правильном выборе ориентации системы координат для всех семи точечных групп симметрии кристаллов тетрагональной системы имеется одна матрица упругих постоянных; для тригональных кристаллов с пятью точечными группами симметрии существует тоже одна матрица упругих постоянных.

Упругое поведение решетки описывается матрицей упругих постоянных второго порядка

$$c_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right), \quad (1)$$

где E и V_0 — энергия упругой деформации кристалла и его равновесный объем, ε — деформация. В общем случае матрица (C) постоянных упругой жесткости (elastic stiffness constants) имеет размер 6×6 , является

симметричной и может включать 21 независимую упругую константу c_{ij} .

Энергия упругой деформации, отнесенная к единице объема кристалла, при произвольной бесконечно малой деформации определяется [33,35,36] как

$$E/V \sim \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (2)$$

Матрица (C) постоянных упругой жесткости низкосимметричных кристаллов триклинной системы включает наибольшее число независимых ненулевых упругих констант — 21 ($c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{14}, c_{15}, c_{16}, c_{22}, c_{23}, c_{24}, c_{25}, c_{26}, c_{33}, c_{34}, c_{35}, c_{36}, c_{44}, c_{45}, c_{46}, c_{55}, c_{56}$ и c_{66}) и имеет вид

$$(C)_{\text{tricl}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Матрица (S) постоянных упругой податливости (elastic compliance constants) связана с матрицей (C) простым соотношением $(S)^{-1} = (C)$ или $(C)(S) = 1$. С учетом этого матрица (S) постоянных упругой податливости имеет такой же размер 6×6 и включает 21 независимую упругую константу s_{ij} . Для кристаллов с симметрией выше, чем триклинная, часть констант c_{ij} или s_{ij} обращается в 0.

Согласно [35–37], кристалл устойчив тогда и только тогда, когда энергия упругой деформации положительна, т.е. больше нуля для всех действительных значений ε_i и ε_j , если только все ε_i и ε_j не равны нулю. Это накладывает дополнительные ограничения на константы c_{ij} и s_{ij} .

Необходимым, но не достаточным условием механической стабильности кристалла произвольной симметрии является положительность всех диагональных элементов матрицы констант упругой жесткости, т.е.

$$c_{ii} > 0 \quad (i = 1-6). \quad (4)$$

Достаточные условия механической стабильности достигаются, если все собственные значения матрицы (C) постоянных упругой жесткости положительны. Для определения собственных значений некоторой квадратной матрицы C используется характеристическая матрица $C - \lambda E$, где E — единичная матрица, λ — некоторое неизвестное [38,39]. Многочлен $|C - \lambda E|$ является характеристическим многочленом матрицы C , а его корни являются характеристическими корнями, т.е. собственными значениями матрицы C .

Упругая матрица кубических кристаллов включает всего 3 независимые упругие константы c_{11} , c_{12} и c_{44} :

$$(C)_{\text{cub}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{44} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Для кубических кристаллов константы c_{11} , c_{12} и c_{44} положительны. Условия механической устойчивости кубических кристаллов, определенные в работах [40,41], известны как критерия устойчивости Борна:

$$c_{11} > c_{12}, \quad c_{44} > 0, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0. \quad (6)$$

Кубическая система является единственной, для которой условия механической устойчивости линейны.

Упругая матрица гексагональных кристаллов включает 5 независимых упругих констант c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} :

$$(C)_{\text{hex}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & & & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & (c_{11} - c_{12})/2 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Необходимые и достаточные условия упругой устойчивости гексагональных кристаллов имеют вид

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2. \quad (8)$$

Необходимые и достаточные условия упругой устойчивости низкосимметричных (тетрагональных, тригональных (ромбоэдрических), орторомбических и моноклинных) кристаллов ранее были рассмотрены в работах [12,34].

Матрица постоянных упругой жесткости тетрагональных кристаллов зависит от 6 независимых постоянных c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} и c_{66} :

$$(C)_{\text{tetr}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & & & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Условия механической стабильности тетрагональных кристаллов имеют вид

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad c_{66} > 0, \quad (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2. \quad (10)$$

Критерии механической устойчивости (10) тетрагональных кристаллов содержат квадратичные полиномы от c_{ij} , однако в работах [12,13,15] условия механической стабильности тетрагональных фаз представлены в ошибочном линейном виде как

$$c_{ii} > 0, \quad (c_{11} - c_{12}) > 0, \quad (c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0, \\ (2c_{11} + 2c_{12} + c_{33} + 4c_{13}) > 0. \quad (11)$$

Тригональные (ромбоэдрические) кристаллы имеют 6 независимых упругих постоянных c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{14} , c_{33} , c_{44} :

$$(C)_{\text{trig}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ c_{14} & -c_{14} & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & c_{14} \\ & & & & c_{14} & (c_{11} - c_{12})/2 \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Условия их механической устойчивости имеют вид:

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2, \\ (c_{11} - c_{12})c_{44} > 2c_{14}^2. \quad (13)$$

Матрица упругой жесткости орторомбических кристаллов включает 9 независимых констант c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{22} , c_{23} , c_{33} , c_{44} , c_{55} и c_{66} :

$$(C)_{\text{orthorh}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & & & \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{55} & \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (14)$$

В работе [34] показано, что с учетом условия $c_{ii} > 0$ ($i = 1-6$) (4) необходимые и достаточные условия механической стабильности ромбических кристаллов содержат квадратичные и кубические полиномы и имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad c_{55} > 0, \quad c_{66} > 0, \quad c_{11}c_{22} > c_{12}^2, \\ c_{11}c_{12}c_{33} + 2c_{12}c_{13}c_{23} - c_{11}c_{23}^2 - c_{22}c_{13}^2 - c_{33}c_{12}^2 > 0 \end{aligned} \right\}. \quad (15)$$

Нелинейные условия (15) принципиально отличаются от линейных условий

$$c_{ii} > 0, \quad c_{ii} + c_{jj} - 2c_{ij} > 0, \\ c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}) > 0, \quad (16)$$

предложенных авторами работы [11] и повторенных в работе [12]. Заметим, что условия стабильности ромбических кристаллов, использованные в работах [11,12], в лучшем случае являются только необходимыми, но

- [3] A.R. Oganov, C.W. Glass. *J. Chem. Phys.* **124**, 24, 244704 (2006).
- [4] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle. *Acc. Chem. Res.* **44**, 3, 227 (2011).
- [5] O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stoke, Q. Zhu. *Comp. Phys. Commun.* **184**, 4, 1172 (2013).
- [6] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 4A, A1133 (1965).
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [8] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 3, 1758 (1999).
- [9] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 16, 11169 (1996).
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 1, 15 (1996).
- [11] Z. Wu, X. Hao, X. Liu, J. Meng. *Phys. Rev. B* **75**, 5, 054115 (2007).
- [12] Z.-J. Wu, E.-J. Zhao, H.-P. Xiang, X.-F. Hao, X.-J. Liu, D.J. Meng. *Phys. Rev. B* **76**, 5, 054115 (2007).
- [13] S. Patil, S. Khare, B. Tuttle, J. Bording, S. Kodambaka. *Phys. Rev. B* **73**, 10, 104118 (2006).
- [14] X.F. Li, Z.L. Liu. *J. Atom. Mol. Sci.* **3**, 1, 78 (2012).
- [15] C.-Y. Niu, J.-T. Wang. *Phys. Lett. A* **378**, 30-31, 2303 (2014).
- [16] В.М. Лисицын, Ю.Н. Журавлев. *Изв. Томск. политехн. ун-т* **317**, 2, 138 (2010).
- [17] Д.В. Корабельников, Ю. Н. Журавлев. *ФТТ* **58**, 6, 1129 (2016).
- [18] P. Vajeeston, P. Ravindran, B. Hauback, H. Fjellvåg. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 16, 10149 (2011).
- [19] P. Vajeeston, H. Fjellvåg. *RSC Adv.* **7**, 27, 16843 (2017).
- [20] J. Feng. *APL Mater.* **2**, 8, 081801 (2014).
- [21] H. Algarni, O.A. Al-Hagan, N. Bouarissa, T.F. Alhuwaymel, M. Ajmal Khan. *Philosoph. Mag. A* **98**, 28, 2582 (2018).
- [22] J. Fu. In: *Density Functional Calculations — Recent Progresses of Theory and Application* / Ed. G. Yang. IntechOpen, London (2018). P. 219–241.
- [23] Л.Х. Рысаева, Ю.А. Баймова. *Фунд. пробл. совр. материаловед.* **12**, 4, 439 (2015).
- [24] Л.Х. Рысаева, Ю.А. Баймова, Д.С. Лисовенко, К.А. Крылова, С.В. Дмитриев, В.А. ородцов. *Фунд. пробл. совр. материаловед.* **13**, 1, 105 (2016).
- [25] L.Kh. Rysaeva. *J. Phys.: Conf. Ser.* **938**, 012071 (2017).
- [26] Q. Zeng, J. Peng, A.R. Oganov, Q. Zhu, C. Xie, X. Zhang, D. Dong, L. Zhang, L. Cheng. *Phys. Rev. B* **88**, 21, 214107 (2013).
- [27] C. Xie, A.R. Oganov, D. Li, T.T. Debela, N. Liu, D. Dong, Q. Zeng. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17, 12299 (2016).
- [28] X.-X. Yu, C.R. Weinberger, G.B. Thompson. *Comput. Mater. Sci. A* **112**, 318 (2016).
- [29] N. Zhang, B. Liu, J. Wang Jingyang Wang. *Acta Mater.* **111**, 232 (2016).
- [30] M.G. Kostenko, A.V. Lukoyanov, A.A. Valeeva, A.I. Gusev. *J. Exp. Theor. Phys.* **129**, 5, 863 (2019).
- [31] M.G. Kostenko, Jingyu Li, Zhi Zeng, Y.-Sh. Zhang, S.V. Sharf, A.I. Gusev, A.V. Lukoyanov. *J. Alloys Comp.* **891**, 162063 (2022).
- [32] M.G. Kostenko, A.I. Gusev, A.V. Lukoyanov. *Acta Mater.* **223**, 117449 (2022).
- [33] Ф.И. Фелоров. *Теория упругих волн в кристаллах.* Наука, (1965). 388 с.
- [34] F. Mouhat, F.-X. Coudert. *Phys. Rev. B* **90**, 22, 224104 (2014).
- [35] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals.* Clarendon Press — Oxford Univ. Press, Oxford (1985). 329 p.
- [36] R.E. Newnham. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure.* Oxford Univ. Press, Oxford, N.Y. (2005). 378 p.
- [37] G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, K.A. Persson. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 2, 945 (2012).
- [38] А.Г. Курош. *Курс высшей алгебры.* Наука, М. (1971). 482 с.
- [39] *Linear Algebra and Its Applications.* 3rd ed. / Ed. G. Strang. Brooks Cole, Massachusetts (1988). 520 p.
- [40] M. Born. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, 2, 160 (1940).
- [41] M. Born, K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices.* Oxford Univ. Press, Oxford, N.Y. (1998). 432 p.
- [42] E. Calderon, M. Gauthier, F. Decremps, G. Hamel, G. Syfosse, A. Polian. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 5, 436228 (2007). 13 p.

Редактор К.В. Емцев