

Электронная структура и модули упругости новой аллотропной модификации углерода — простого кубического фуллерита C_{24}

© В.Л. Бекенев, В.В. Покропивный

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
03142 Киев, Украина

E-mail: bekenev@ipms.kiev.ua, pokr@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 31 августа 2005 г.)

Впервые методом FLAPW с оптимизацией геометрии рассчитаны энергетическая зонная структура, уравнение состояния, плотность электронных состояний и модули упругости новой аллотропной модификации углерода — фуллерита C_{24} с простой кубической решеткой (ПКФ C_{24}), известного ранее как „кубический графит“. Зависимость полной энергии от параметра решетки имеет минимум при $a_0 = 0.60546$ nm. При этом длины связей C–C между фуллеренами, длины 6,6-связей, общих для гексагонов, и длины 4,6-связей, общих для квадрата и гексагона, равны 0.1614, 0.1503 и 0.1637 nm соответственно. Зонная структура и плотность состояний показывают, что ПКФ C_{24} — прямозонный диэлектрик или полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.6 eV. Рассчитанные объемный модуль $B_0 = 196$ GPa и модули упругости $C_{11} = 338$ GPa, $C_{12} = 139$ GPa, $C_{44} = 30$ GPa указывают на его механическую стабильность. Сделан вывод, что ПКФ C_{24} — новый алмазоподобный молекулярный цеолит, сочетающий пористость и неполяризуемость с химической инертностью и высокой теплопроводностью. Это позволяет рассматривать его как перспективный низкодиелектрический материал ($\epsilon_0 < 5.7$) для интерконнекторов и подложек интегральных схем нанозлектроники.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF N UE2-2456-KV-02.

PACS: 71.20.Tx, 71.15.Pd

В нашей предыдущей работе [1] была установлена структура одной из аллотропных модификаций углерода — так называемого „кубического графита“, синтезированного ранее многими авторами [2–6]. На основании совпадения рассчитанных и экспериментальных значений постоянной решетки ($a_0 = 0.5545$ nm), плотности ($\rho = 2.80$ g/cm³) и всех линий рентгенограммы Дебая сделано заключение о том, что это простая кубическая решетка кополимеризованных квадратными гранями молекул фуллерена C_{24} — простой кубический фуллерит (ПКФ) C_{24} . Теоретически фуллериты из фуллеренов C_{24} , C_{48} , $V_{12}N_{12}$, $V_{24}N_{24}$ были предложены в работах [7,8]. Структуры других нерасшифрованных модификаций углерода рассмотрены в обзорах [9,10].

Цель настоящей работы — рассчитать электронную структуру и модули упругости ПКФ C_{24} .

Молекула фуллерена C_{24} показана на рис. 1. Это идеальный полиэдр с точечной группой симметрии T_h , все связи которого имеют одинаковую длину l_{cc} (атомы углерода расположены на сфере радиуса $R = \sqrt{5/2}l_{cc}$). Он состоит из шести квадратных и восьми гексагональных граней и является наименьшим кристаллообразующим параллелоидом, удовлетворяющим правилу изолированных квадратов. Расчеты структуры и электронного строения кластера C_{24} проведены в работе [11]. Кластер C_{24} обнаружен и экспериментально методом высокоразрешающей электронной спектроскопии при лазерной абляции на поверхности графита [12].

Структура ПКФ C_{24} показана на рис. 2. Если длины связей между фуллеренами также равны l_{cc} , то параметр решетки $a = (2\sqrt{2} + 1)l_{cc}$. Пространственная группа построенного кристалла O_h^1 (№ 221 согласно междуна-

родным таблицам по рентгеновской кристаллографии). Каждый атом имеет четыре ближайших соседа, углы между связями составляют 90, 120 и 135°.

Расчеты полной энергии ПКФ C_{24} проводились линейаризованным методом присоединенных плоских волн с полным потенциалом (FLAPW) [13] как для идеальной структуры, так и для оптимизированной. Для сравнения было также рассчитано уравнение состояния алмаза. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенно-градиентное приближение [14]. Радиус muffin-tin сферы атома углерода во всех вариантах расчета, кроме расчетов ПКФ C_{24} с оптимизацией положений атомов, равнялся 1.3 а.е. При проведении расчетов

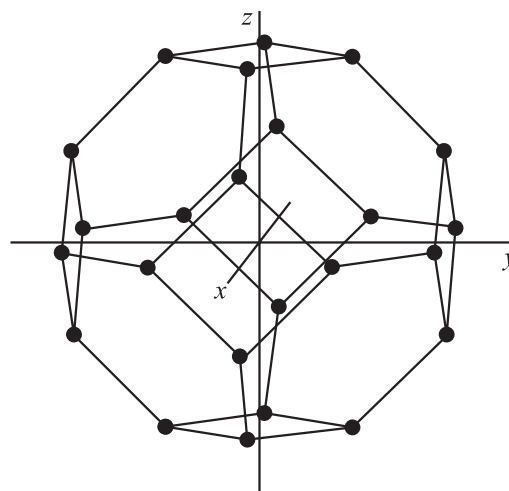


Рис. 1. Молекула фуллерена C_{24} .

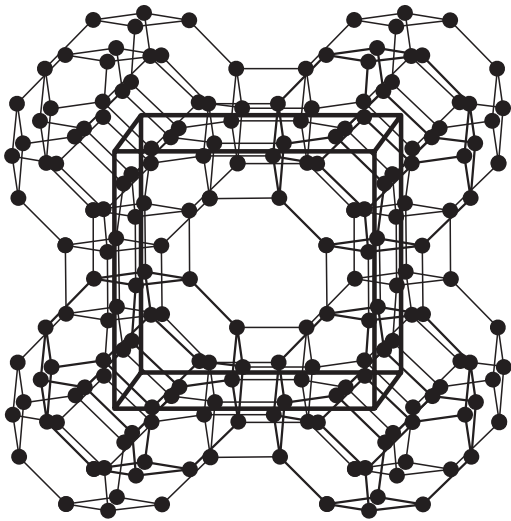


Рис. 2. Элементарная ячейка фуллерита C_{24} с простой кубической решеткой. В вершинах куба (выделен жирными линиями) расположены фуллерены C_{24} .

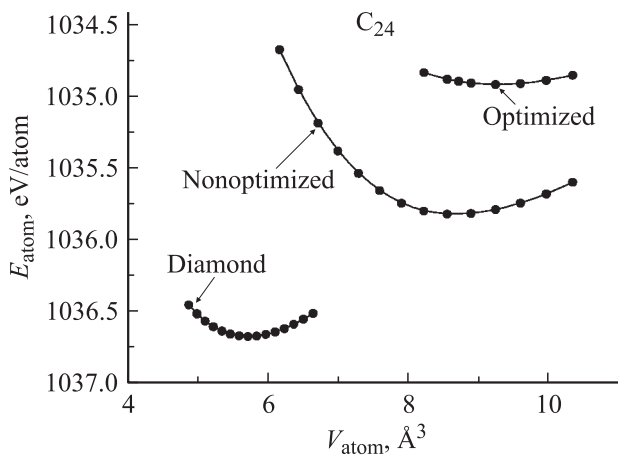


Рис. 3. Зависимость полной энергии (eV в расчете на атом) от атомного объема для алмаза и простого кубического фуллерита C_{24} .

ПКФ C_{24} с оптимизацией геометрии радиус был уменьшен до 1.2 а.е. с целью предотвращения возможного перекрытия сфер при сдвиге атомов в новые положения. Секюлярные матрицы были порядка 1400–1700 в зависимости от рассматриваемой точки в зоне Бриллюэна. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось обобщенным методом тетраэдров [15] с использованием 1000 точек k в полной зоне.

Модули упругости ПКФ C_{24} , объемный модуль и равновесный параметр решетки были рассчитаны также с помощью молекулярно-динамического моделирования. Моделирование проводилось с использованием программы XMD [16] и потенциалов Терсоффа межатомного взаимодействия [17]. Бокс размером $4 \times 4 \times 4$ элементарных ячейки содержал 1536 атомов. На бокс накладывались трехмерные периодические граничные условия. Времен-

ной шаг интегрирования уравнений динамики равнялся 0.4 fs. При вычислении равновесных размеров бокса система выдерживалась в течение 250 000 временных шагов (100 ps) при нулевом внешнем давлении. Упругие модули вычислялись на основании изменений энергии системы для заданного набора деформаций. После деформирования бокса определенным образом его размеры фиксировались, а система выдерживалась в течение 200 000 временных шагов (80 ps).

Рассчитанные зависимости полной энергии на атом от объема для ПКФ C_{24} и алмаза $E_{\text{atom}}(V)$ представлены на рис. 3. Равновесный объем V_0 (а следовательно, равновесный параметр решетки) и объемный модуль B_0 находились путем подгонки полученных данных уравнением состояния Мурнагана [18]. В соответствии с этим уравнением зависимость полной энергии E от объема V дается следующим выражением:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} [B'_0(1 - V_0/V) + (V_0/V)^{B'_0} - 1],$$

где E_0 — значение энергии при равновесном объеме, B'_0 — производная объемного модуля по давлению. Полученные равновесный параметр решетки и объемный модуль приведены в табл. 1.

Средняя квадратичная ошибка подгонки составляла 0.0002–0.004 eV/atom. Как видно из этой таблицы, для алмаза имеется хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. В найденных равновесных позициях атомов для ПКФ C_{24} силы, действующие на атомы, меньше $2.0 \cdot 10^{-4}$ eV/Å. Без проведения оптимизации они равны $5-10$ eV/Å в зависимости от параметра решетки, уменьшаясь при его увеличении. Оптимизация структуры ПКФ C_{24} значительно влияет на величину объемного модуля, уменьшая его с 308.4 до 196.1 GPa. При этом изменение равновесного параметра решетки составляет всего 2%.

Объемный модуль и параметр решетки, рассчитанные методом молекулярной динамики, хорошо согласуются с данными *ab initio* оптимизированного расчета. Молекулярно-динамическое моделирование, кроме того, дает возможность сравнительно просто вычислить и упругие модули, для которых получены следующие значения: $C_{11} = 337.6$ GPa, $C_{12} = 139.5$ GPa,

Таблица 1. Равновесный параметр решетки a_0 и объемный модуль B_0 для ПКФ C_{24} и алмаза

		$a_0, \text{Å}$	B_0, GPa
ПКФ C_{24}	Неоптимизированная структура	5.9334	308.4
	Оптимизированная структура	6.0546	196.1
	Моделирование	6.1306	205.5
Алмаз	Расчет	3.5728	430.9
	Эксперимент	3.567 [19]	443.0 [20]

Таблица 2. Длины связей в ПКФ C_{24} и радиус фуллера при равновесном параметре решетки $a_0 = 6.055 \text{ \AA}$ (все величины приведены в \AA)

	l_{66}	l_{46}	l_f	R
Оптимизированные значения	1.5032	1.6369	1.6138	2.5040
Неоптимизированные значения	1.5815	1.5815	1.5815	2.5006

$C_{44} = 29.8 \text{ GPa}$. Таким образом, условия механической устойчивости ПКФ C_{24} $B_0 > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ выполняются

Оптимизация геометрии ПКФ C_{24} не меняет пространственной группы кристалла и углов между связями, но изменяет длины связей. При этом все грани фуллера остаются плоскими и атомы фуллера по-прежнему принадлежат сфере некоторого радиуса. В табл. 2 приведены длины связей, общих для двух гексагонов l_{66} , гексагона и квадрата l_{46} , длины связей между фуллерами l_f и радиус фуллера R при равновесном параметре решетки.

Радиус фуллера практически не меняется при оптимизации. Максимальное отклонение длин связей в ПКФ C_{24} от рассчитанной длины связи в алмазе, равной 0.15471 nm , составляет не более 5.8%. Такое небольшое отклонение длин связей от длины связи в алмазе позволяет считать исследуемые фуллерены ковалентными алмазоподобными, сформированными электронами с sp^3 -гибридизацией.

Для равновесного параметра решетки рассчитана энергетическая зонная структура (рис. 4), а также полная и парциальные плотности состояний (рис. 5). Начало отсчета энергии совмещено с потолком валентной зоны.

Структура занятых зон неоптимизированного ПКФ C_{24} состоит из четырех полос (рис. 5, *a*), а оптимизация структуры приводит к слабому перекрытию трех верхних занятых полос, что видно из сопоставления рис. 5, *a* и *b*. Доля s -состояния уменьшается при приближении к потолку валентной зоны, а доля p -состояний, наоборот, возрастает. Видно, что ПКФ C_{24} — диэлектрик или полупроводник с шириной щели $\sim 1.6 \text{ eV}$. Для неоптимизированного расчета ширина щели получается несколько больше и равна $\sim 1.9 \text{ eV}$. Пики на плотности состояний, как известно, являются характерными признаками нульмерных объектов и в нашем случае отражают молекулярный характер кристалла ПКФ C_{24} .

Карты распределения электронной плотности в плоскостях $z = 0, 0.191a_0, 0.367a_0$ (a_0 — равновесный параметр решетки) приведены на рис. 6. Плоскость $z = 0$ проходит через центр фуллера перпендикулярно квадратным боковым граням фуллера (рис. 1). Плоскость $z = 0.191a_0$ проходит через следующий ряд атомов, а плоскость $z = 0.367a_0$ — через верхнюю квадратную грань.

При образовании кристалла из молекул C_{24} возникают межмолекулярные пустоты, которые объединяются в трехмерную решетку наноканальных пор. Распределение электронной плотности в сечении такой поры показано на рис. 6, *a*. Атомы, лежащие на квадратных гранях C_{24} , образуют мостиковые связи между молекулами. Сечения распределения электронных плотностей в этих связях двумя взаимно перпендикулярными плоскостями представлены на рис. 6, *b, c*.

Наличие системы наноканальных пор показывает, что ПКФ C_{24} является новым типом цеолитов.

В настоящее время при создании нанoeлектронных устройств возникла ситуация при которой быстродействие интегральных схем ограничивается не быстродействием транзисторов, а падением скорости распространения сигнала внутри чипа, в котором подложка проявляет себя как паразитная емкость. Для борьбы с этим явлением требуются материалы с низкой диэлектрической проницаемостью. Имеются две основные возможности для получения низкодиелектрических материалов: уменьшение поляризуемости и плотности или увеличение пористости. Среди низкодиелектрических материалов выделяют материалы, содержащие кремний (SiO_2 , SiOCH и т. д.) и не содержащие его (органические полимеры, аморфный углерод, цеолиты).

Анализ свойств показывает, что ПКФ C_{24} является отличным кандидатом на роль низкодиелектрического материала для интерконнекторов. Как алмазоподобный полимер с sp^3 -связями, он имеет низкую плотность (подобно аморфному углероду), не подвержен явлению поляризации вследствие отсутствия ионных связей и обладает „внутренней“ пористостью.

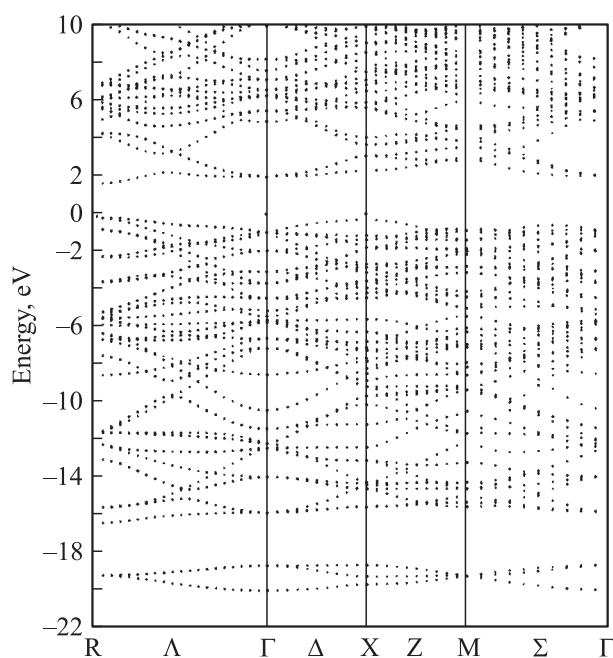


Рис. 4. Зонная структура фуллерита C_{24} . Нулевое значение энергии совмещено с верхним заполненным уровнем.

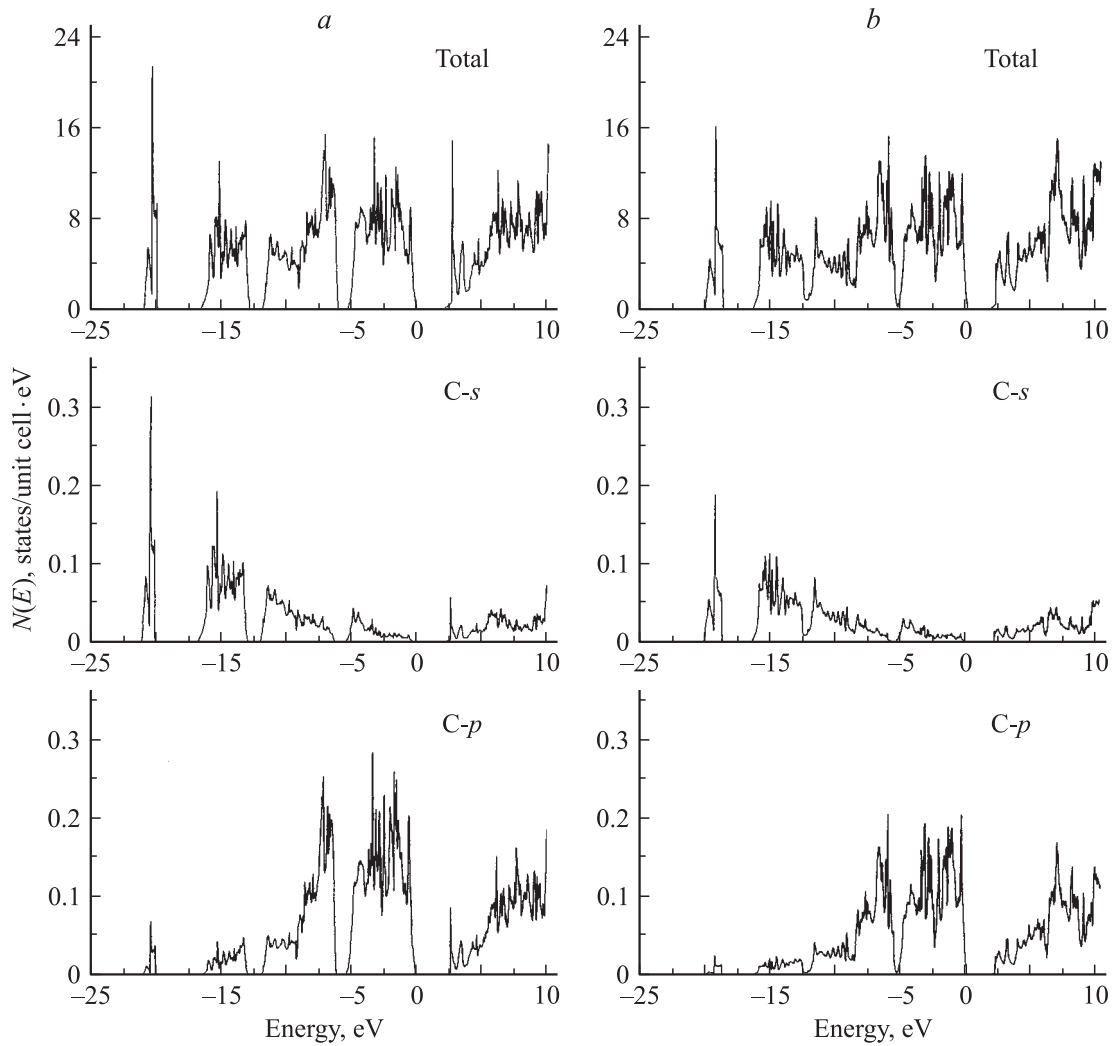


Рис. 5. Полная и парциальные плотности состояний в фуллерите C_{24} . *a* — расчет без оптимизации, *b* — расчет с оптимизацией.

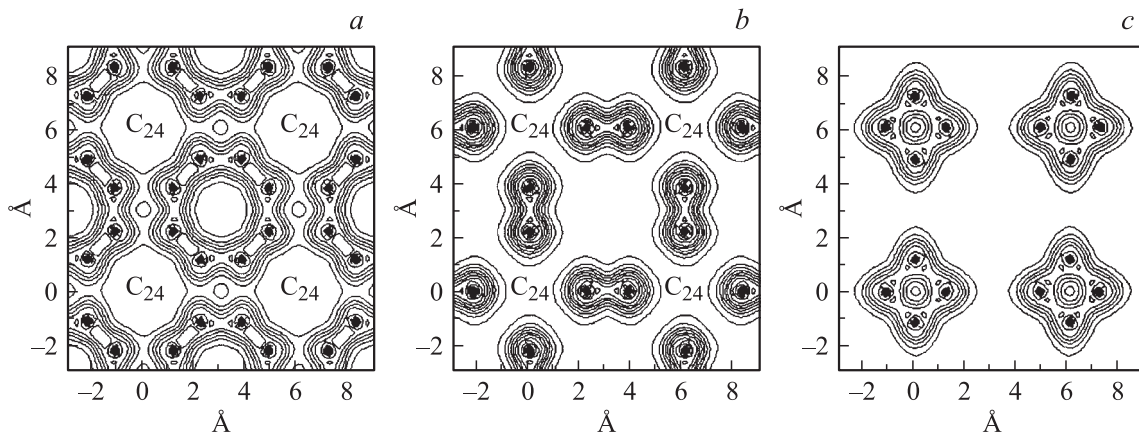


Рис. 6. Карты распределения электронной плотности ПКФ C_{24} . *a* — в плоскости $z = 0$, *b* — в плоскости $z = 0.191a_0$, *c* — в плоскости $z = 0.367a_0$ (a_0 — равновесный параметр решетки).

Помимо неполяризуемости и пористости имеется ряд общих требований к низкодielekтрическим материалам [21], которым удовлетворяет ПКФ С₂₄.

1) Гидрофобность. Можно предположить, что ПКФ С₂₄ является гидрофобным материалом, так как все связи С—С насыщены, за исключением поверхности.

2) Механическая стабильность. В соответствии с проведенными расчетами для ПКФ С₂₄ выполняются достаточные условия механической стабильности, и этот кристалл обладает довольно высокими объемными и упругими модулями.

3) Химическая стабильность. Благодаря насыщенным связям С—С ПКФ С₂₄ должен быть химически инертным и стабильным.

4) Высокая теплопроводность. Как цеолит, ПКФ С₂₄ должен обладать высокой теплопроводностью вдоль цилиндрических нанопор, что является крайне важным для охлаждения наноинтегральных схем и уменьшения теплового шума.

По ширине запрещенной щели ПКФ С₂₄ близок к GaAs. Однако его диэлектрическая проницаемость ϵ_0 должна быть меньше, чем у алмаза ($\epsilon_0 < 5.7$), что более чем в 2 раза ниже, чем у GaAs ($\epsilon_0 = 13.8$).

Таким образом, ПКФ С₂₄ является алмазоподобным полимерным полупроводником, который объединяет нулевую поляризуемость и пористость с механической прочностью, химической инертностью, высокой теплопроводностью. Все это указывает на то, что ПКФ С₂₄ является многообещающим низкодielekтрическим материалом для интерконнекторов и подложек в интегральных схемах и наноэлектронике, что стимулирует развитие технологии получения этой новой аллотропной формы углерода в больших количествах и дальнейшее исследование ее свойств.

Список литературы

- [1] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. ФТТ. **46**, 380 (2004).
- [2] R.V. Aust, H.C. Drickamer. Science **140**, 817 (1963).
- [3] F.P. Bundy, J.S. Kasper. J. Chem. Phys. **46**, 3437 (1967).
- [4] Д.В. Федосеев, Б.В. Дерягин, А.Н. Варнин и др. ДАН СССР **228**, 371 (1976).
- [5] В.В. Слодкевич. ДАН СССР **253**, 697 (1980).
- [6] А.С. Смоляр, Ю.И. Созин, В.А. Бархолоенко и др. Сверхтвердые материалы **2**, 79 (2002).
- [7] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный, В.В. Скороход, А.В. Курдюмов. Доповіди НАН України **4**, 112 (1999).
- [8] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik et al. J. Solid State Chem. **154**, 214 (2000).
- [9] И.В. Станкевич, М.В. Никеров, Д.А. Бочвар. Успехи химии **53**, 1101 (1984).
- [10] В.В. Покропивный. Наноструктурное материаловедение **1**, 38 (2005).
- [11] И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Е.Г. Гальперн, Н.П. Гамбарян. ЖСХ **36**, 976 (1995).
- [12] T. Oki, M. Kuno, H. Kitahara, I. Navita. Int. J. Inorg. Mat. **3**, 597 (2001).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz. WIEN97. A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties. Technical University, Vienna (1999).
- [14] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [15] P.E. Bloch, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. B **49**, 16 223 (1994).
- [16] J. Rifkin. XMD. <http://www.ims.uconn.edu/centers/simul>.
- [17] J. Tersoff. Phys. Rev. Lett. **61**, 2879 (1988).
- [18] F.D. Murnaghan. Proc. National. Acad. Sci. USA. **30**, 244 (1944).
- [19] J. Donohue. The structure of elements. Wiley, N.Y. (1974).
- [20] H.J. McSkimin, P. Andreatch, jr., P. Glynn. J. Appl. Phys. **43**, 985 (1972).
- [21] D. Shamiryan, T. Abell, F. Iacopi, K. Maex. Mater. Today **I**, 3429 (2004).