Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 9, с. 524 – 529 © 2012 г. 10 мая

Ab initio исследование структуры ориентированных пленок линейно-цепочечного углерода

Ю. Г. Коробова, Д. И. Бажанов[1)]

Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 января 2012 г.

После переработки 26 марта 2012 г.

В настоящей работе проведено *ab initio* исследование углеродного пленочного материала – ориентированных углеродных пленок, состоящих из изогнутых углеродных цепочек, плотно упакованных в гексагональную ячейку. Представлена новая структурная модель пленок. Показано, что для стабилизации их структуры необходима примесь водорода. Определены межатомные расстояния в пленке как между цепочками, так и вдоль них, а также угол изгиба углеродных цепочек. Показано, что атомы углерода в цепочках имеют полииновый тип связи. Теоретически определенные в данной работе расстояния между цепочками (5.0 Å) прекрасно согласуются с опубликованными ранее экспериментальными данными. Анализ плотности электронных состояний показал, что такие пленки обладают диэлектрическими свойствами с запрещенной зоной около 0.43 эВ. Также было проведено исследование распределения плотности заряда вдоль цепочек в составе пленки, что позволило предложить модель структурной устойчивости таких пленок.

В последнее десятилетие идет интенсивный поиск новых материалов для создания наноэлектронных устройств. Углеродные материалы имеют в этой области большой потенциал и широко исследуются [1, 2]. Например, на базе углеродных нанотрубок создаются прототипы нанотранзисторов [3, 4]. Используются они и как эффективные эмиттеры электронов. Однако нанотрубки являются квазиодномерными структурами, в то время как наиболее перспективными могли бы стать действительно одномерные объекты, в которых квантовые эффекты вышли бы на первую роль и имела бы место баллистическая квантовая проводимость без потерь на взаимодействие с фононами. В качестве подобных объектов можно предложить углеродные цепочки или их конгломераты, которые можно рассматривать как ансамбли квантовых нитей. Подобная пленочная структура была получена в 1990-х годах на физическом факультете МГУ [5, 6]. На основе анализа экспериментальных данных по рентгеновской дифракции электронов и КР- спектроскопии авторами была предложена следующая модель структуры углеродных пленок: пленки являются многослойными, а каждый слой состоит из линейных углеродных атомных цепочек. Эти цепочки плотно упакованы в гексагональную решетку. Расстояние между цепочками составляет от 0.490 до 0.503 нм. Кроме того, эти цепочки не прямые, а изогнутые. Изгибы соответствуют слоям в пленке. При этом слои хаотично сдвинуты по отношению друг к другу. Другими словами, пленочная структура состоит из идентичных изогнутых цепочек, а изгибы хаотично ориентированы по отношению к осям цепочек (рис. 1) [7]. Авторы предположили, что связь между цепочками в пленках осуществляется посредством слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия [7]. Таким образом, цепочки в пленке ориентированы перпендикулярно подложке. Ис-

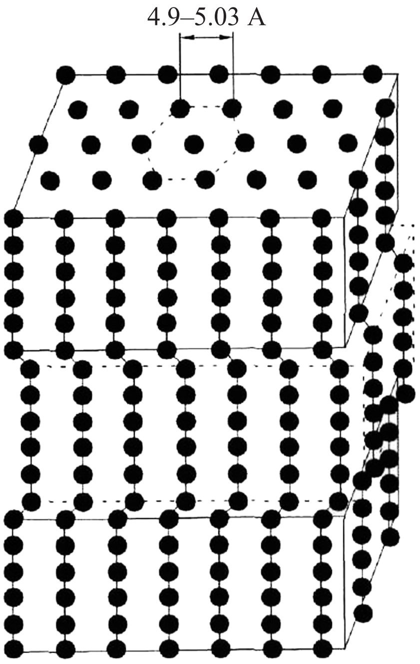

Рис. 1. Модель структуры пленки [7]

[1)]e-mail: dima@kintech.ru

ходя из модели структуры этих ориентированных углеродных пленок, можно предположить наличие у них анизотропии свойств электронной проводимости. Проведенные исследования показали, что отношение вертикальной проводимости к горизонтальной составляет порядка 10^5 [7]. Это открывает перспективы использования таких пленок для создания активных элементов для наноэлектроники, поскольку параллельно поверхности они являются диэлектриками, в то время как в направлении вдоль цепочек имеет место баллистическая квантовая проводимость [8]. Поскольку ориентированные углеродные пленки обладают необычными структурными и электронными свойствами и являются перспективным материалом для нужд наноэлектроники, необходимо провести более детальное исследование их структуры и свойств, чтобы найти оптимальный путь их применения. В настоящей работе проведено детальное теоретическое исследование атомной и электронной структуры ориентированных углеродных пленок методами теории функционала электронной плотности, который был успешно применен для исследования атомной структуры кристаллической модификации карбина [9].

Атомная структура исследовалась в рамках теории функционала электронной плотности [10] с помощью программного пакета VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) [11], установленного на суперкомпьютерном комплексе СКИФ-МГУ Чебышев [12]. В этом программном пакете решаются уравнения Кона–Шема [10] с периодическими граничными условиями с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов [13]. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия было использовано приближение обобщенных градиентов (GGA) [14]. Динамическая релаксация атомов проводилась до тех пор, пока остаточные силы, действующие на ионы, не становились меньше 0.01 эВ/Å. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 400 эВ. Расчеты в зоне Бриллюэна осуществлялись в k-сетке, построенной методом Монкхорста–Пака [15], размерностью $4\times4\times4$ для исследования объемных свойств пленок и $4\times4\times1$ для исследования их поверхностных свойств. Приведенные параметры расчетов были протестированы и оказались достаточными для обеспечения надежности полученных результатов.

Прежде всего были проведены исследования атомной структуры ориентированных углеродных пленок, поскольку основной задачей являлось обоснование полученного экспериментально аномально высокого расстояния между цепочками в пленке (~ 5.0 Å) [7]. С этой целью была рассмотрена описанная выше экспериментальная модель структуры пленок. Начальное расстояние между атомами углерода в цепочках в составе пленок было взято равным 1.28 Å, что соответствует кумуленовому типу связи между атомами углерода (=C=C=C=). Во всех расчетах были использованы линейные фрагменты изогнутых углеродных цепочек по 8 атомов углерода. Линейные фрагменты такой длины были обнаружены в ориентированных углеродных пленках путем сравнения экспериментально полученной электронной структуры пленок с расчетными данными по электронной структуре коротких углеродных цепочек различной длины [16]. Была проведена серия расчетов атомной структуры пленки при изменении расстояния между цепочками в ее составе. В результате была получена свободная энергия пленки как функция межцепочечного расстояния (рис. 2a). Результаты этих расчетов совпадают с результатами, полученными Беленковым и Мавринским для структуры идеального карбина [17]. В этой работе было проведено исследование структуры кристалла карбина, состоящего из прямых гексагонально упакованных углеродных цепочек, и обнаружено, что наиболее предпочтительное с точки зрения энергии расстояние между углеродными цепочками составляет около 3.0 Å. Как видно из рис. 2a, по нашим данным пленка с расстоянием между цепочками ~ 3.0 Å обладает минимальной энергией. Однако этот результат идет в разрез с экспериментальными данными по исследованию ориентированных углеродных пленок, которые дают межцепочечное расстояние ~ 5.0 Å [7]. Поэтому было выдвинуто предположение о том, что структурная модель пленок не полна. Было решено применить полученные нами ранее результаты по формированию изгибов в отдельных углеродных цепочках, которые показывают, что для формирования стабильных изгибов углеродных цепочек к атому углерода на изгибе должен быть присоединен атом примеси [18] (рис. 2b). В результате была проведена новая серия расчетов, в которой структурная модель ориентированной углеродной пленки была изменена: к каждому атому углерода на изгибе цепочек в составе пленок был присоединен атом примеси. В качестве примеси был выбран водород, поскольку его присутствие не могло быть обнаружено теми экспериментальными методиками, которые ранее использовались для исследования структуры пленки [7]. Таким образом, введение примеси водорода в модель структуры пленки не противоречит экспериментальным данным. Основываясь на методе осаждения данных пленок [6], можно сделать вывод о том, что некоторое количество водорода обязательно присутствует в камере во время их синтеза. Были исследованы внутренние свойства

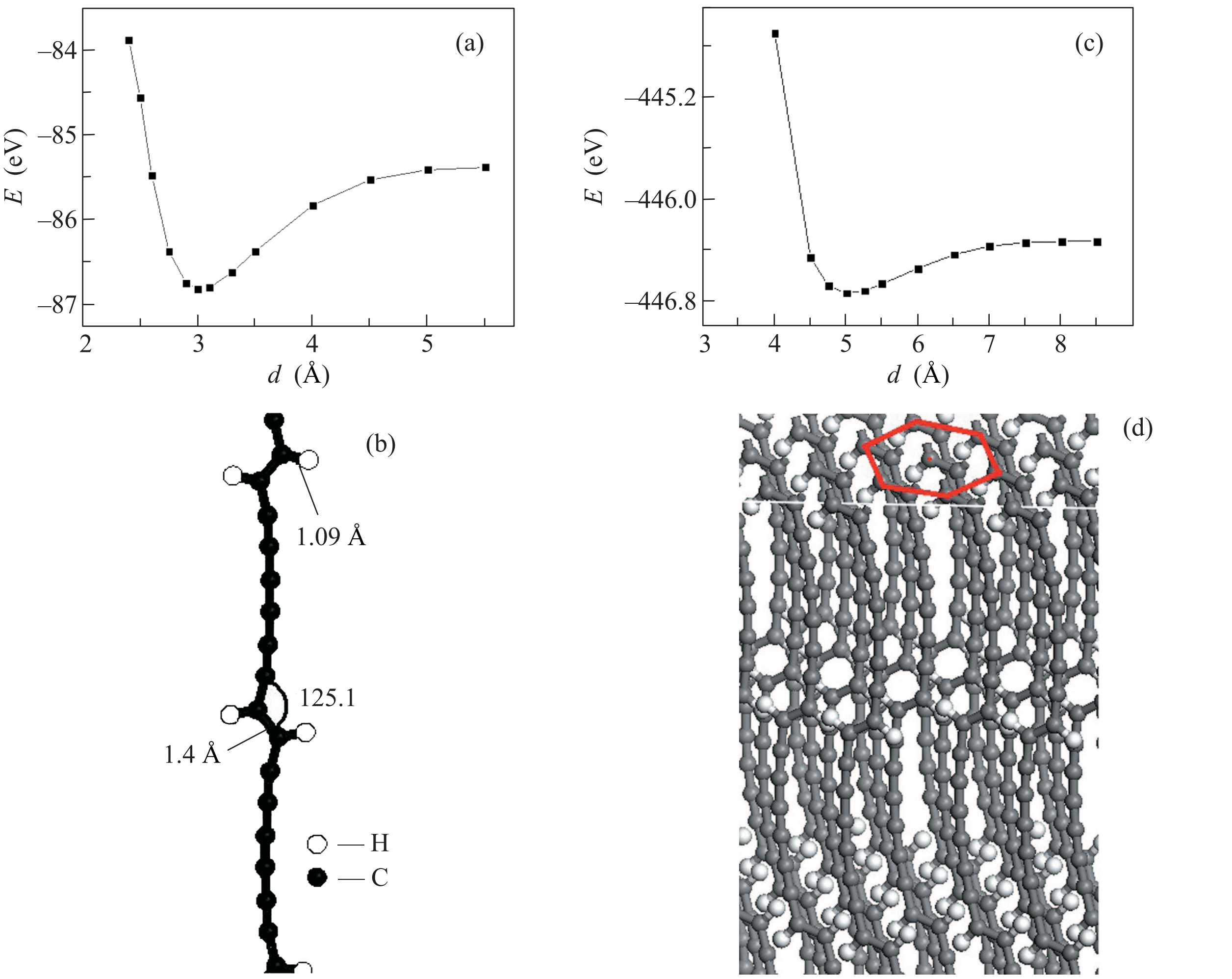

Рис. 2. (a) – Зависимость свободной энергии пленок от межцепочечного расстояния для беспримесной пленки. (b) – Модель изогнутой углеродной цепочки с атомами водорода, присоединенными к атомам углерода на изгибах [18]. (c) – Зависимость свободной энергии пленок от межцепочечного расстояния для внутренней области пленки с примесью водорода. (d) – Новая модель атомной структуры ориентированных углеродных пленок (белым показаны атомы водорода, серым – углерода)

пленок толщиной 1000 Å и пленки толщиной 20 Å, поскольку именно такая толщина пленок фигурировала в экспериментах [7]. Для моделирования внутренних областей пленки толщиной 1000 Å были использованы бесконечные углеродные цепочки, а для пленок толщиной в 20 Å углеродные цепочки по оси c были разделены вакуумным зазором в 10 Å, чтобы избежать взаимодействия пленки с ее образами, возникающими при трансляции вдоль направления c. С одной стороны эти цепочки были пассивированы жестко закрепленными атомами водорода для моделирования присоединения цепочек к подложке. В обоих случаях получены схожие результаты для межцепочечных расстояний. Как видно из рис. 2c, минимумом свободной энергии обладает углеродная пленка с примесью водорода, в которой расстояние между цепочками составляет 5.0 Å. Таким образом, результаты расчета великолепно согласуются с экспериментальными данными [7]. Следовательно, структурная модель ориентированных углеродных пленок должна быть изменена и дополнена атомами водорода, стабилизирующими изгиб углеродных цепочек. Все расчеты проводились с учетом ионной релаксации. Вид релаксированной структуры углеродной пленки с примесью водорода представлен на рис. 2d. Углеродные цепочки в линейных фрагментах имеют полииновый тип связи (–C≡C–C≡), поскольку расстояния между атомами углерода в них чередуются между 1.23 Å (тройная связь) и 1.39 Å (одинарная связь). Кроме того, цепочки в линейных фрагментах не являются строго прямыми, а коррелированно дугообразно искривлены. Расстояние между атомами углерода и водорода составляет 1.09 Å. Угол изгиба цепочки 123°. Эти результаты близки к полученным ранее для отдельных изогнутых цепочек с примесью водорода, для которых угол изгиба углеродной цепочки составил 125°, а расстояние углерод–водород оказалось равным 1.06 Å [18]. Таким образом, отдельные углеродные цепочки могут рассматриваться как структурные блоки пленок. Если же пленка состоит из структурных блоков, близких по своим свойствам к изолированным, то становится приоритетным вопрос о природе их взаимодействия и сил, удерживающих эти блоки вместе как единое целое.

В качестве первого шага к решению этой задачи была оценена энергия связи между цепочками в составе пленки. Как видно из рис. 2c, после расстояния между цепочками в 8.0 Å зависимость свободной энергии пленки от межцепочечного расстояния выходит на насыщение. Следовательно, энергию связи между цепочками можно рассматривать как разницу между энергией насыщения и энергией основного состояния (5.0 Å) системы. По результатам расчета энергия связи $E_B = 0.41$ эВ. Таким образом, можно сделать вывод о том, что взаимодействие между цепочками в пленке сильнее ван-дер-ваальсового (как правило, менее 0.08 эВ), но слабее химического.

Следующим шагом было исследование распределения заряда вдоль углеродных цепочек в пленке с целью подтверждения типа связи между атомами углерода в цепочках в составе пленок. Сначала была рассмотрена прямая одиночная кумуленовая цепочка, далее – одиночная изогнутая цепочка с примесью водорода на изгибах и ориентированная углеродная пленка в рамках новой модели структуры с примесью водорода (рис. 3). В случае кумуленовой цепочки распределение заряда равномерно (рис. 3a). Это логично объясняется тем фактом, что атомы углерода расположены в такой цепочке эквидистантно. Расчет показывает, что в случаях отдельных изогнутых цепочек с водородом и подобных цепочек в составе пленок распределения заряда схожие и неравномерные (рис. 3b, c). Как видно из рис. 3b, c, распределение заряда отражает полииновую структуру линейных фрагментов цепочек. При этом заряд перетекает из области изгиба в линейные фрагменты. Анализ распределения плотности заряда на каждом атоме по методу Бадера [19] показывает, что заряд в области атома водорода составляет 0.8*e*, а вблизи атома углерода – 6.2*e*. Таким образом, в области атомов водорода образуется небольшой положительный заряд. Это может привести

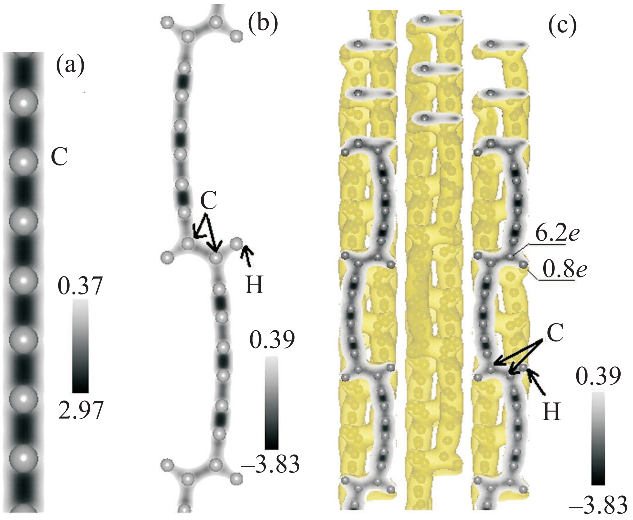

Рис. 3. Распределение заряда вдоль одиночной прямой кумуленовой цепочки (a), изогнутой цепочки с водородом (b), цепочек в составе пленки (c)

к кулоновскому отталкиванию между цепочками в пленке.

Основываясь на полученных данных, можно предложить следующий механизм стабилизации структуры ориентированных углеродных пленок. По полученным нами ранее данным углерод и водород образуют сильную химическую связь, формируя изгиб углеродной цепочки [18]. Углеродные атомы в соседних цепочках взаимодействуют между собой. В результате углеродные цепочки притягиваются друг к другу, стремясь сойтись на расстояние 3 Å, которое является наиболее предпочтительным для беспримесного карбина. С другой стороны, заряд из области атома водорода перетекает к атому углерода, поскольку электроотрицательность углерода выше, чем водорода. Поэтому на каждом изгибе углеродной цепочки будет располагаться положительно заряженный ион водорода. Эти заряды вынуждают цепочки отталкиваться друг от друга из-за кулоновского взаимодействия. Эти два разнонаправленных процесса приводят к существованию некоторого равновесного состояния, при котором оптимальным расстоянием между цепочками в пленке является ~ 5.0 Å.

Следующим шагом исследований стал анализ электронной структуры пленок. Для сравнения предварительно был проведен расчет плотности электронных состояний (DOS) для идеальной одиночной прямой углеродной кумуленовой цепочки (=C=C=C=) (рис. 4a). Результат хорошо согласуется с описанным ранее в литературе [20]. Кумуленовая цепочка, в которой атомы углерода расположены эквидистантно ($d_{\mathrm{C=C}} = 1.28$ Å), обладает проводя-

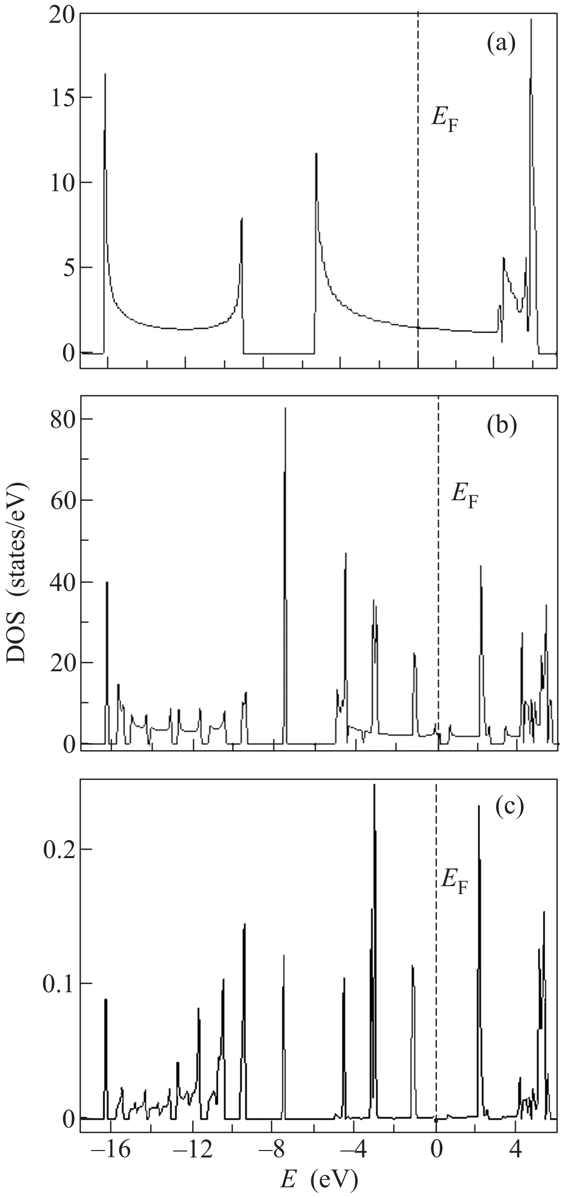

Рис. 4. Плотность электронных состояний относительно уровня Ферми для идеальной кумуленовой цепочки (a), изогнутой углеродной цепочки с примесью водорода на изгибах (b), парциальная плотность состояний для атома водорода в изогнутой цепочке (c)

щими свойствами. Однако присоединение атомов водорода и формирование изгибов приводят к образованию запрещенной зоны вблизи уровня Ферми шириной $E_g^{\rm chain} = 0.56$ эВ (рис. 4b). Парциальная плотность состояний атомов водорода показана на рис. 4c. Как видно из рисунка, s-состояния атомов водорода локализованы в диапазоне энергий от -16.5 до -9.5 эВ. Таким образом, расчеты показывают, что изгибы сильно влияют на распределение плотности электронных состояний углеродной цепочки, меняя свойства ее проводимости и приводя к образованию запрещенной зоны. Далее была исследована плотность электронных состояний для ориентированной углеродной пленки с примесью водорода (рис. 5). Как видно из рисунка, в области

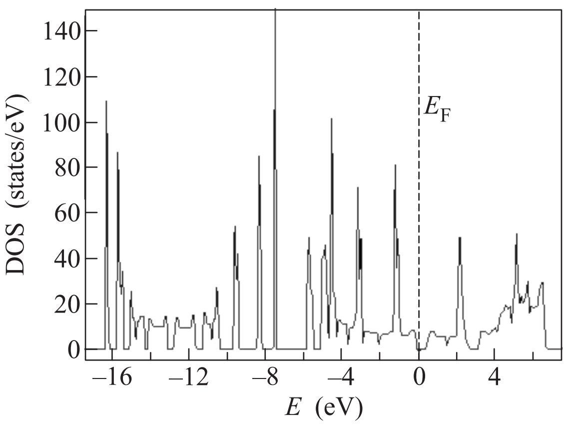

Рис. 5. Плотность электронных состояний относительно уровня Ферми для внутренней области ориентированной углеродной пленки в рамках новой модели атомной структуры с восьмиатомными линейными фрагментами в углеродных цепочках

энергии Ферми присутствует запрещенная зона шириной $E_g^{\rm film} = 0.43$ эВ. Отметим, что в случае пленок ширина запрещенной зоны меньше, чем для отдельных изогнутых цепочек. Это, по-видимому, связано с коллективным взаимодействием цепочек в пленке. Следовательно, можно сделать вывод о том, что углеродные пленки в присутствии атомов водорода, как и отдельные изогнутые цепочки, обладают диэлектрическими свойствами[2)]. Здесь следует отметить, что аналогия наблюдается при легировании водородом графена. Графен обладает проводящими свойствами, в то время как графан, который представляет собой графеновый лист, легированный водородом с двух сторон в шахматном порядке, является полупроводником [21, 22].

Итак, в данной работе теоретически из первых принципов исследованы структура и электронные свойства ориентированных углеродных пленок. Предложена новая модель их структуры: для стабилизации изгибов углеродных цепочек к атомам углерода на изгибах предположительно должны быть присоединены атомы водорода. Линейные фрагменты

[2)]Недавно проведенные экспериментальные исследования ориентированных пленок линейно-цепочечного углерода методом туннельной спектроскопии показали наличие в них соизмеримой запрещенной зоны (приватное обсуждение с проф. Александровым А.Ф. и доц. Хвостовым В.В. (физический факультет МГУ); vkhv@yandex.ru).

цепочек между изгибами имеют полииновый тип связи, а угол изгиба цепочек составляет 123°. Дополнение экспериментально полученной модели строения пленок [7] атомами водорода обеспечило великолепное совпадение расчетных межцепочечных расстояний в пленке с экспериментальными данными, в то время как моделирование беспримесной структуры пленок приводило к образованию структуры идеального кристалла карбина, но не удовлетворяло экспериментальным данным. Оценка энергии связи между цепочками позволила сделать вывод о том, что взаимодействие между цепочками в пленке слабее химического, но сильнее ван-дер-ваальсового. Исследование распределения заряда вдоль цепочек в составе пленок показало, что на изгибах углеродных цепочек находятся положительно заряженные атомы водорода. Это приводит к возникновению кулоновского отталкивания между цепочками. На основании полученных результатов был предложен механизм стабилизации структуры пленок, основанный на конкуренции притяжения между углеродными цепочками в пленке и отталкивания между атомами водорода на их изгибах. Анализ электронной структуры позволил сделать следующий вывод. Наличие у цепочек (как отдельных, так и в составе пленок) изгибов, стабилизированных водородом, приводит к тому, что уровень Ферми лежит в узкой запрещенной зоне. Это придает таким цепочкам и пленкам диэлектрические свойства.

Авторы благодарят проф. Александрова А.Ф. и доц. Хвостова В.В. за предоставленные экспериментальные данные. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 10-02-01274 и 11-02-122256-офи_м.

1. P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, and J. Shalom, Wind proceedings of the IEEE **91**, 11 (2003).
2. H. Santos, L. Chico, and L. Brey, Phys. Rev. Lett. **103**, 086801 (2009).
3. J. H. Shih-Chieh, A. B. Artyukhin, N. Misra et al., Nano Lett. **10**(5), 1812 (2010).
4. C. Caillier, A. Ayari, V. Gouttenoire et al., Advanced Functional Materials **20**(19), 3330 (2010).
5. Yu. P. Kudryavtsev, S. E. Evsyukov, M. B. Guseva, and V. G. Babaev, Carbon **30**(2), 213 (1992).
6. M.B. Guseva, V.G. Babaev, and N.D. Novikov, PCT Patent. International Application Number PCT/IB96/01487. December 18 (1996); WO 97/25078, July 17 (1997). US Patent 6.454.797 B2, US Patent 6.335.350 Bl.
7. F. Cataldo, *Polyynes Synthesis, Properties, and Aplications*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006 (V. G. Babaev, M. B. Guseva, N. D. Novikov et al., p. 219).
8. Н. Д. Новиков, В. Д. Кочаков, Г. Г. Телегин и др., Нанотехника **2**, 3 (2006).
9. W. Windl, Weiqi Luo, Carbon **47**, 367 (2009).
10. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
11. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
12. http://www.parallel.ru/cluster.
13. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
14. P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
15. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
16. Yu. Kudryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva et al., Russian Chemical Bulletin **42**, 399 (1993).
17. E. A. Belenkov and V. V. Mavrinsky, Crystallography Reports **53**(1), 83 (2008).
18. Ю. Г. Коробова, Д. И. Бажанов, Письма в ЖЭТФ **93**(11), 730 (2011).
19. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, J. Comp. Chem. **28**, 899 (2007).
20. M. Rice, S. Phillpot, and A. Bishop, Phys. Rev. B **34**, 4139 (1986).
21. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
22. D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstain, Phys. Rev. B **77**, 035427 (2008).