

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУПРАКРИСТАЛЛОВ¹

Аннотация. Показана возможность существования твердотельных кристаллических структур, которые мы назвали супракристаллами. В отличие от обычных кристаллов, в узлах кристаллической решетки супракристаллов отсутствуют отдельные атомы или ионы. Они замещены симметричными атомными ассоциатами. Определены классы симметрии 2D- и 3D-супракристаллов. С использованием пакета программ Abinit-5.8.4 в приближении Хартри – Фока вычислены длина связи, энергия связи, энергия, приходящаяся на один атом, и ширина запрещенной зоны 2D- и 3D-супракристаллов, составленных из атомов C, Si, B, N, S. Необычные свойства супракристаллов представляют интерес для их производства и практического применения.

Ключевые слова: супракристаллы, энергия связи, ширина запрещенной зоны.

Abstract. The article demonstrates the possibility of solid state crystalline structures existence, which are called supracrystals. Unlike ordinary crystals, there are no separate atoms or ions in the nodes of crystalline lattices. They are replaced by symmetric atomic associates. The authors determines symmetry classes of 2D- and 3D-supracrystals. The bond length, energy per one atom, bond energy, and gap energy of 2D- and 3D-supracrystals consist of C, Si, B, N, S are calculated by the program A-5.8.4 in Hartree – Fock approximation. Unusual properties of supracrystals are of interest for their production and practical use.

Key words: supracrystals, bond energy, gap energy.

Введение

Возможность существования двумерных (2D) кристаллических пленок долгое время ставили под сомнение, ссылаясь на авторитет Л. Д. Ландау и Р. Пайерлса, показавших в 30-х гг. прошлого века, что силы межатомного взаимодействия неизбежно должны свернуть их в трубку или смять в гармошку [1, 2]. Однако в 2004 г. К. С. Новоселов и другие сумели получить приемлемые для исследования и использования монослои графена простым отшелушиванием от графита при помощи обыкновенного скотча [3]. Затем были предложены и другие способы получения графена: термическим разложением SiC, химическим расслоением графита, под действием серной или соляной кислот, в растворе аммиака [4–6]. Обладая, по сравнению с кремнием, высокой термической устойчивостью, большей подвижностью электронов, особенностями энергетических зон электронных и дырочных состояний, графен представляется весьма перспективным материалом для нанoeлектроники и нанофотоники [7–11].

Большой интерес представляют также так называемые хаекелитные структуры [12, 13] – двумерные углеродные и бор-азотные планарные монослои, состоящие из пяти- и семиугольников, из пяти-, шести- и семиугольников, либо из четырех- и восьмиугольников. Среди них встречаются металлические, полупроводниковые и диэлектрические структуры.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 10-02_97002-р_Поволжье_а).

Теоретически доказана возможность существования и более сложных, чем графен, $2D$ -углеродных сетей из sp^2 -гибридизированных атомов углерода [14, 15], образующих структуры, состоящие из трех- и двенадцатиугольников, четырех-, шести- и двенадцатиугольников. Их можно рассматривать как двумерные кристаллы, образованные квадратными или шестиугольными ячейками, в узлах которых находятся не отдельные атомы или ионы, а правильные многоугольники из атомов (ионов). Мы назвали такие атомные сети $2D$ -супракристаллами [16, 17].

Трехмерным обобщением $2D$ -супракристаллов являются также предложенные нами $3D$ -супракристаллы. Они содержат кубические элементарные ячейки, в узлах которых находятся правильные или полуправильные многогранники (тела Платона и тела Архимеда). Атомы (ионы) располагаются в вершинах многогранников и связаны друг с другом валентными химическими связями. Такие рыхлые, с малой плотностью, кристаллические структуры могут интеркалировать в себе другие атомы, например атомы водорода, что представляет интерес с точки зрения их использования в топливных элементах водородных источников энергии. В отличие от обладающих похожими свойствами супрамолекулярных клатратных и коллоидных кристаллов, супракристаллы, обладая более прочными химическими связями, термически устойчивее их.

В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования структуры и физических свойств $2D$ - и $3D$ -супракристаллов. Все расчеты проводились в приближении Хартри – Фока с использованием программного пакета Abinit-5.8.4 [18]. Для генерации k -точек в зоне Бриллюэна использовался алгоритм Монхорста – Пака [19]. В качестве математического приближения применялся метод итераций Бройдена. Энергия обрезания выбиралась автоматически из расчета $k = 6$.

$2D$ -супракристаллы

С геометрической точки зрения двумерные супракристаллы представляют собой сетки Кеплера – плоские мозаики, составленные только из правильных многоугольников [20]. Из 11 существующих сеток Кеплера только 5 могут быть реализованы в строении супракристаллов. Это следует из необходимости получения всей двумерной кристаллической решетки путем трансляции супраячейки вдоль двух базовых направлений на плоскости. При этом все связи между атомами должны быть эквивалентными. Рисунок 1 иллюстрирует возможные типы супракристаллических ячеек, образующих $2D$ -супракристаллы. В силу одинаковости всех связей они должны быть образованы либо одинаковыми атомами, либо атомами двух разных видов. Во втором случае гомогенные связи как энергетически менее выгодные по сравнению с гетерогенными [21] должны отсутствовать.

В обозначении супраячеек $2D$ -супракристаллов (рис. 1) буквы X или Y , стоящие в скобках, определяют символ химического элемента. Индексы за скобками располагаются в следующем порядке: первый индекс определяет вид супраячейки, последующие индексы описывают вид ячеек вложения. Сначала указывается количество сторон узловой ячейки, затем то же самое у окружающих ячеек (если они существуют). В супраячейках $(X)_{63(6)}$ и $(X)_{63(12)}$ числа в скобках указывают вид многоугольника в центре ячейки.

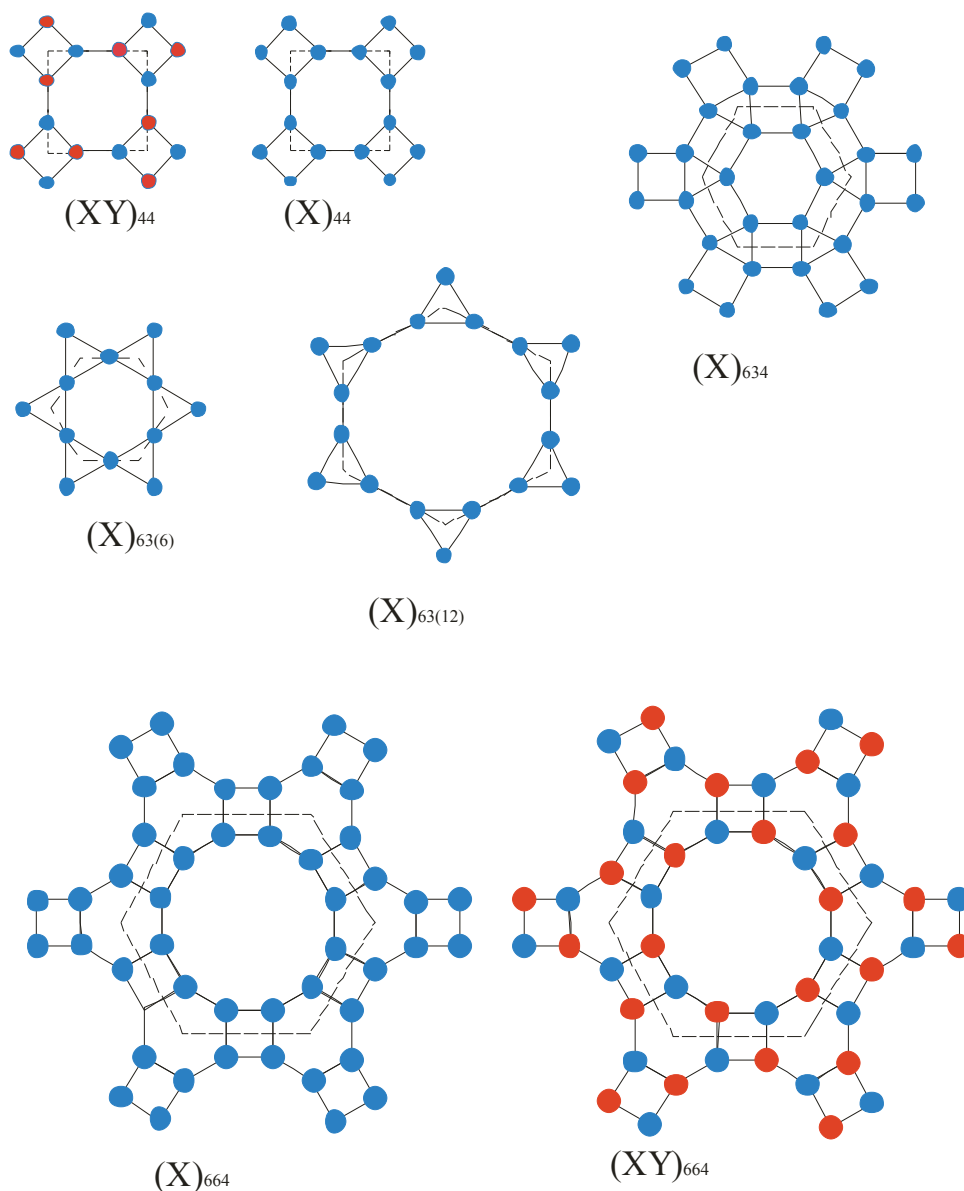


Рис. 1. Супрарешетки 2D-суперкристаллов и их обозначение

Из рис. 1 легко заметить, что 2D-суперкристаллы принадлежат к тетрагональной и гексагональной сингониям, причем $(XY)_{44}$ – к классу 4, $(X)_{44}$ – к классу $4mm$, $(XY)_{664}$ – к классу 6, остальные – к классу $6mm$.

В табл. 1 представлены результаты оптимизации параметров супрарешеток из рис. 1 и расчетные значения длины связи l , энергии E , приходящейся на один атом, энергии E_b , приходящейся на одну связь.

Приведем для сравнения рассчитанные по этой же методике значения E для графеновых сеток. Из атомов углерода: $-15,3$ эВ/атом, из атомов кремния: $-8,7$ эВ/атом, из атомов бора и азота: $-11,2$ эВ/атом. Отсюда следует, что все типы рассмотренных 2D-суперкристаллов оказались стабильными, но энергетически менее устойчивыми, чем соответствующие графеноподобные

слои. При этом наиболее устойчивыми являются $2D$ -супракристаллы, составленные из атомов серы, а наименее устойчивы кремниевые структуры. В случае одних и тех же атомов наиболее устойчивыми являются структуры, содержащие треугольные ячейки вложения. Это связано, по-видимому, с их большей устойчивостью к различным деформациям.

Таблица 1

Структура	$l, \text{\AA}$	$E, \text{эВ/атом}$	$E_b, \text{эВ}$
(C) ₄₄	1,35	-13,1	-3,0
(Si) ₄₄	1,95	-6,1	-1,1
(S) ₄₄	1,51	-15,6	-3,4
(BN) ₄₄	1,38	-10,2	-2,3
(C) ₆₃₍₆₎	2,20	-13,2	-3,6
(Si) ₆₃₍₆₎	2,57	-6,8	-1,8
(S) ₆₃₍₆₎	1,11	-17,2	-5,0
(C) ₆₃₍₁₂₎	1,71	-14,7	-4,6
(Si) ₆₂₍₁₂₎	3,13	-7,4	-2,4
(S) ₆₃₍₁₂₎	1,08	-17,8	-5,6
(C) ₆₆₄	1,56	-11,3	-1,2
(Si) ₆₆₄	3,17	-6,1	-1,1
(S) ₆₆₄	3,40	-17,4	-7,2
(BN) ₆₆₄	1,44	-9,1	-0,6
(C) ₆₃₄	1,10	-12,3	-2,2
(Si) ₆₃₄	1,51	-5,6	-0,7
(S) ₆₃₄	1,01	-16,3	-4,1

Косвенным подтверждением полученных результатов является работа [13], где представлены результаты по одной из рассмотренных нами ячеек (BN)₄₄. В табл. 2 представлены результаты расчета ширины запрещенной зоны E_g для $2D$ -супракристаллов из рис. 1.

Таблица 2

Структура	$E_g^{<10>}, \text{эВ}$	$E_g^{<11>}, \text{эВ}$	$E_g^{<211>}, \text{эВ}$	$E_g^{<011>}, \text{эВ}$
(C) ₄₄				
(Si) ₄₄				
(S) ₄₄				
(BN) ₄₄				
(C) ₆₃₍₆₎			0,4	1,1
(Si) ₆₃₍₆₎			0,5	0,9
(S) ₆₃₍₆₎	0,6	0,9	2,2	3,3
(C) ₆₃₍₁₂₎	0,8	1,3	0,9	1,1
(Si) ₆₂₍₁₂₎	2,9	3,5	1,0	1,4
(S) ₆₃₍₁₂₎	0,7	1,2	3,4	4,6
(C) ₆₆₄			3,2	4,4
(Si) ₆₆₄			3,2	4,6
(S) ₆₆₄			6,1	8,2
(BN) ₆₆₄			3,0	4,0
(C) ₆₃₄			1,1	1,4
(Si) ₆₃₄			1,4	1,8
(S) ₆₃₄			2,9	3,7

Ширины запрещенной зоны существенно зависят от направления, которое задано нами в индексах Миллера. В частности, для квадратных супрячек символ $\langle 10 \rangle$ обозначает все эквивалентные направления, параллельные ребру супрячейки, а символ $\langle 11 \rangle$ соответствует направлению вдоль ребер супрячейки. Для шестиугольных супрячек символ $\langle 211 \rangle$ соответствует направлению вдоль ребер супрячейки, а символ $\langle 011 \rangle$ – направлению, перпендикулярным ребрам супрячейки.

Как видим из рассмотренных нами 2D-супракристаллов, сера всегда обнаруживает диэлектрические свойства, углерод и кремний – полупроводниковые, за исключением структуры (X)₆₆₄, являющейся диэлектриком. В связи с этим отметим, что в данной структуре оба химических элемента имеют самую большую длину связи (см. табл. 1). Стало быть, концентрация атомов в этом случае наименьшая; потенциальные барьеры, разделяющие электроны соседних атомов, выше; время пребывания электронов в фиксированном атоме больше; ширина энергетических уровней меньше. Это приводит к сужению разрешенных зон энергии и, соответственно, к расширению запрещенных зон. То же можно сказать и о BN-структурах.

Отметим также, что результаты, представленные в табл. 2, получены без учета влияния подложки. Подбором подложки значение ширины запрещенной зоны можно варьировать. В большинстве случаев из-за квантовых эффектов в области контакта происходит перекрытие энергетических зон атомов подложки и структуры, что ведет к появлению разрешенных уровней в области запрещенной зоны и к ее некоторому сужению.

3D-супракристаллы

Элементы строения 3D-супракристаллов показаны на рис. 2. Здесь использована та же, что и для 2D-супракристаллов, система обозначений. Буквы X или Y определяют символ химического элемента. Первый индекс «C» за скобкой определяют вид супрячейки (кубическая). Последующие буквенные индексы обозначают вид правильного или полуправильного многогранника, образующего узловой элемент: O – octahedron (октаэдр), TO – truncated octahedron (усеченный октаэдр), CO – cuboctahedron (кубооктаэдр), RCO – rhombicuboctahedron (ромбокубооктаэдр).

Обратим внимание, что 3D-супракристаллы могут быть получены путем кристаллизации 4-, 5- или 6-валентных атомов, в то время как для получения 2D-супракристаллов требуются 3- или 4-валентные атомы. Все 3D-супракристаллы принадлежат к кубической сингонии, причем (XY)_{сто} – к классу 432, а остальные – к классу m3m.

В табл. 3 представлены результаты расчета тех же параметров, что и в табл. 2, но для 3D-супракристаллов. Расчеты проводились для атомов углерода, принимающего в своих соединениях валентность 4, атомов серы, образующей среди прочих 4-, 5- и 6-валентные связи, и атомов 5-валентного фосфора.

Сравнивая результаты из табл. 1 и табл. 3, видим, что энергия, приходящаяся на один атом, в 3D-супракристаллах существенно выше, чем в 2D-супракристаллах. Таким образом, потенциальные ямы, в которых находятся их атомы, менее глубоки, а сами 3D-супракристаллы менее устойчивы, чем 2D-супракристаллы.

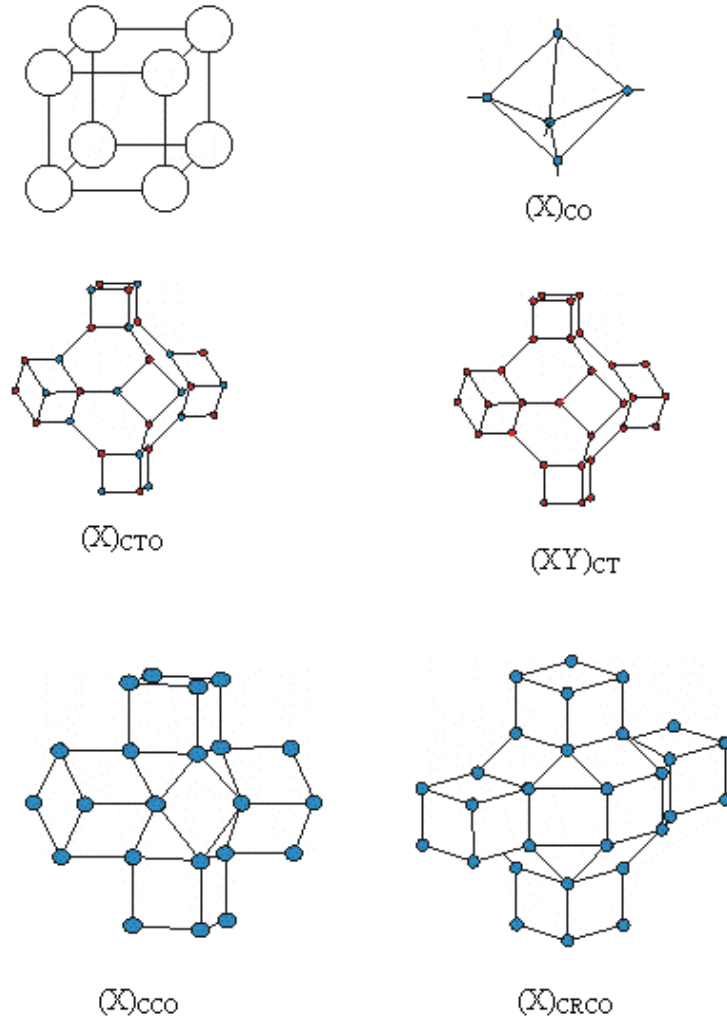


Рис. 2. Супрарчейка $3D$ -супракристаллов (вверху слева) и возможные типы узловых элементов. Обращенные к наблюдателю связующие кубы у неоктаэдрических элементов не показаны

Таблица 3

Структура	$L, \text{\AA}$	$E, \text{эВ/атом}$	$E_b, \text{эВ}$
(S) _{CO}	2,1	-7,2	-6,6
(P) _{CO}	2,7	-5,8	-5,2
(C) _{CTO}	1,3	-5,8	-4,2
(S) _{CTO}	1,7	-6,3	-5,4
(S) _{CCO}	0,9	-5,8	-4,9
(Si) _{CRCO}	1,5	-6,1	-5,2
(P) _{CRCO}	2,7	-4,6	-4,2

В табл. 4 приведены результаты расчета ширины запрещенной зоны для $3D$ -супракристаллов из рис. 2 по основным кристаллографическим направлениям, заданным в индексах Миллера.

Таблица 4

Структура	$E_g^{<100>}$, эВ	$E_g^{<010>}$, эВ	$E_g^{<111>}$, эВ
(S) _{CO}	6,6	6,8	7,3
(P) _{CO}	2,2	4,0	4,4
(C) _{СТО}	1,1	2,2	2,6
(S) _{СТО}	6,2	6,6	6,8
(S) _{CCO}	4,4	6,1	6,8
(Si) _{CRCO}	4,3	6,2	6,7
(P) _{CRCO}	1,9	2,6	3,8

Из рассмотренных в табл. 4 структур лишь углерод и, с некоторой натяжкой, фосфор могут проявлять полупроводниковые свойства в структурах, (C)_{СТО}, (P)_{CRCO} и то лишь для направлений, совпадающих с кристаллографическими осями. Во всех остальных случаях указанные 3D-супракристаллы являются диэлектриками.

Заключение

Термическая устойчивость, полупроводниковые свойства и высокая подвижность электронов, прежде всего углеродных и бор-азотных супракристаллов, позволяют надеяться, что они придут на смену традиционно используемому кремнию в устройствах микро- и нанoeлектроники. Свернутые в нанотрубки 2D-супракристаллы могут найти применение как для производства полупроводниковых приборов, так и в качестве диэлектрических, например из серы, оболочек нанопроволок. Рыхлые, с большими камерами 3D-супракристаллы могут быть использованы в качестве контейнеров для композитных материалов, а также для накопителей водорода в топливных элементах водородной энергетики.

Список литературы

1. **Ландау, Л. Д.** Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – М. : Наука, 1976. – 584 с.
2. **Peierls, R.** Remarks on transition temperatures / R. E. Peierls // *Helv. Phys. Acta.* – 1934. – V. 7. – Sappale 2. – P. 81–83.
3. **Novoselov, K. S.** Electric field effect in atomically thin carbon film / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. // *Science.* – 2004. – V. 306. – P. 666–669.
4. **Novoselov, K. S.** Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al. // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2005. – V. 102. – P. 10451–10453.
5. **Novoselov, K. S.** Observation at Landau levels of Dirac fermions in graphite / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. // *Nature.* – 2005. – V. 438. – P. 197–201.
6. **Rolling, E.** Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate / E. Roling, G. H. Gweow, S. Y. Zhou et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2006. – V. 67. – 2172 p.
7. **Hill, E. W.** Graphene spin valve dences / E. W. Hill, A. K. Geim, K. Novoselov et al. // *IEEE Trans. Magnet.* – 2006. – V. 42. – 2694 p.
8. **Katsnelson, M. I.** Graphene: carbon in two dimension / M. I. Katsnelson // *Mater. Today.* – 2006. – V. 10. – P. 20–27.
9. **Owens, F. J.** Electronic and magnetic properties of armchair and zigzag graphene nanoribbons / F. J. Owens // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. – 194701 p.
10. **Goerbig, M. O.** Electron interactions in graphene in a strong magnetic field / M. O. Goerbig, R. Moessner, B. Doucot // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – 61407 p.

11. **Avoutis, P.** Nanotubes for electronics / P. Avoutis, Z. H. Chen, V. Perebeinos // Nature nanotech. – 2007. – V. 59. – 8271 p.
12. **Terrones, H.** New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon / H. Terrones, E. Hernandez et al. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – 1716 p.
13. **Лисенков, С. В.** Геометрическая структура и электронные свойства BN планарных и нанотрубных структур типа «хаекилит» / С. В. Лисенков, Т. А. Виноградов, Т. Ю. Астахова и др. // ФТТ. – 2006. – Т. 48, Вып. 1. – С. 179–184.
14. **Balaban, A. T.** Annulene, benzo-, hetero-, homo-derivatives and their valence isomers/ A. T. Balaban, C. C. Rentia, E. Ciupitu // Rev. Roum. Chim. – 1968. – V. 13. – P. 231–243.
15. **Balaban, A. T.** Annulene, benzo-, hetero-, homo-derivatives and their valence isomers / A. T. Balaban // Comput. Math. Applic. – 1989. – V. 17. – 397 p.
16. **Браже, Р. А.** Симметрия и физические свойства 2D-супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Формирование учебных умений и навыков в процессе реализации стандартов образования. – Ульяновск : Ульяновский педагогический университет, 2009. – С. 59–62.
17. **Браже, Р. А.** Математические модели двумерных супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Математическое моделирование физических, экономических, технических, социальных систем и процессов / под ред. д.т.н. проф. Ю. В. Полянского. – Ульяновск : УлГУ, 2009. – С. 51–52.
18. URL: <http://www.abinit.org>
19. **Monkhorst, H. B.** On special Points for Brillouin zone integrations / H. B. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13, № 12. – 5188 p.
20. **Урусов В. С.** Теоретическая кристаллохимия : учеб. пособие / В. С. Урусов. – М. : МГУ, 1987. – 275 с.
21. **Browser, J. R.** Computational Studies of New Materials / J. R. Browser, D. A. Jelski, T. F. George // Inorg. Chem. – 1992. – V. 31, № 2. – P. 154–163.

Браже Рудольф Александрович

доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой
физики, Ульяновский государственный
технический университет

E-mail: brazhe@ulstu.ru

Brazhe Rudolf Alexandrovich

Doctor of physical and mathematical
sciences, head of sub-department
of physics, Ulyanovsk State
Technical University

Каренин Алексей Александрович

аспирант, Ульяновский
государственный технический
университет

E-mail: aspralx86@mail.ru

Karenin Aleksey Alexandrovich

Postgraduate student,
Ulyanovsk State Technical University

УДК 539.23:548.12

Браже, Р. А.

Компьютерное моделирование физических свойств супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2011. – № 2 (18). – С. 105–112.