

## Квантово-механический расчет термодинамических свойств гексагонального и кубического рутения

А.А. Резник<sup>1,2</sup>, С.А. Горохов<sup>1,2</sup>, А.А. Резванов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»,

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт

(национальный исследовательский университет)»

В работе представлены результаты теоретического расчета структурных и термодинамических свойств гексагонального и кубического рутения. Применен квантово-механический подход с использованием метода конечных смещений и теории возмущений функционала плотности. Рассмотрен оптимизированный для графических ускорителей алгоритм диагонализации гамильтониана Кона—Шэма. С использованием обменно-корреляционного приближения Wu-Cohen достигнуты наиболее близкие к экспериментальным значениям физические свойства гексагонального рутения, а именно: параметры решетки, коэффициенты линейного и объемного теплового расширения, изобарная теплоемкость. Эти же свойства рассчитаны и для кубического рутения.

*Ключевые слова:* рутений, теория функционала плотности, квазигармоническая аппроксимация, температура, параметр решетки, теплоемкость.

### 1. Введение

Межсоединения в интегральных микросхемах представляют собой тонкие металлические дорожки, по которым передается электрический сигнал между электрическими компонентами микросхемы. Важнейшей характеристикой межсоединений является скорость передачи сигнала, которая зависит от собственных сопротивлений и емкостей компонентов микросхемы (RC-задержка) [1]. Задержки начинают превалировать над временем переключения транзисторов при технологических нормах меньше 180 нанометров (нм), что приводит к потере выигрыша производительности с дальнейшим масштабированием [2].

Долгое время основным материалом для межсоединений является алюминий (Al), но с уменьшением проектных норм и переходу к трехмерной интеграции с несколькими уложенными активными слоями, проблема RC-задержек и, соответственно, межсоединений стала еще более значимой. С точки зрения материаловедения, медь (Cu), по сравнению с алюминием, имеет значительно меньшее удельное сопротивление (что подразумевает меньшее рассеивание мощности и меньшие RC-задержки) и более высокую устойчивость к электромиграции. Более того, RC-задержка и рассеиваемая мощность могут быть дополнительно уменьшены за счет использования слоев диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью (low- $\kappa$ ) [3, 4]. Однако внедрение медных межсоединений, начиная с технологических норм 90 нм, сопровождается серьезной проблемой: атомы меди быстро диффундируют в кремний или в диэлектрик между проводящими дорожками, и по этой причине обычно требуется диффузионный барьерный слой, чтобы избежать эффекта электрической утечки в диэлектрике. Барьер должен быть максимально тонким, но достаточно толстым, чтобы противостоять диффузии меди. Наличие барьеров делает ситуацию с RC-задержками еще более сложной из-за роста удельного сопротивления. Другой проблемой является резкий рост удельного сопротивления меди при ширине дорожки менее 30 нм. Снизить рост удельного сопротивления возможно за счет увеличения высоты проводников, однако, при этом возникают технологические сложности, связанные с травлением диэлектрика и химико-механической полировкой. Таким образом, требуется производить поиск альтернативных материалов, которые позволят добиться оптимальных характеристик диффузионного барьера или вовсе отказаться от меди при формировании межсоединений.

Начиная с 2000-х годов в качестве потенциального материала для создания барьерных слоев для технологических норм меньше 28 нм исследуется рутений (Ru) и соединения на его основе. Этот твердый металл, характеризующийся высокой химической инертностью и темно-серым

цветом, используется во многих сферах, в т.ч. и электронике. Рутений обладает некоторыми из основных желаемых характеристик для барьерных слоев: отсутствие интерметаллидов на фазовой диаграмме Cu-Ru и хорошей адгезией к Cu. Последнее свойство позволяет осуществлять прямое электроосаждение Cu, избегая необходимости использования затравочного слоя. По этим причинам он широко исследуется как потенциальный диффузионный барьер в технологии Cu/low-к. Вместе с другими материалами, такими как сплавы кобальта (Co), рутений является перспективным кандидатом на замену современных технологий диффузионных барьеров [5].

Рутений и молибден (Mo) могут стать подходящими материалами для межсоединений с технологией 28 нм из-за их различных преимуществ по сравнению с медью: они обладают более низким удельным сопротивлением, чем Cu, при ширине проводника менее 10 нм, не диффундируют в SiO<sub>2</sub> и поддаются травлению. Недавние исследования по оценке электромиграции, а также электромагнитных свойства с точки зрения параметров, повышающих удельное сопротивление, которые зависят от геометрии и дополнительных технологических процессов изготовления, подтверждают целесообразность использования Ru в качестве многообещающего кандидата для применения в системах межсоединений следующего поколения, обеспечивающих повышенную надежность по сравнению с межсоединениями на основе Cu [6]. При переходе к технологическим нормам суб-10 нм в качестве материалов межсоединений рассматриваются бинарные соединения (например, NiSi, CoSi<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>Ge), тройные соединения (TiSiC, TiAlN) или двумерные материалы (графен).

Наиболее стабильной (при нормальных условиях) и экспериментально наблюдаемой кристаллографической модификацией рутения является плотноупакованная гексагональная с пространственной группой P6<sub>3</sub>/mmc (№194). Экспериментальное определение фононных дисперсий и термодинамических свойств гексагонального рутения, как и находящегося с ним в одной группе осмия (Os) затруднено. Для Os с помощью рамановской спектроскопии было измерено лишь несколько фононных частот [7], а для Ru фононные дисперсии были получены с помощью неупругого рассеяния нейтронов [8]. В другой работе также сообщается об экспериментальных фононных частотах вдоль направления [001] [9]. Фононные спектры Ru были теоретически исследованы в работе [10], причем авторы применили квазигармонический подход, включающий оценку теплового расширения, аналогично работе [11]. Имеющиеся термодинамические и кристаллографические свойства Ru приведены в работах [12–14]. Стоит также отметить, что экспериментально был получен метастабильный объемноцентрированный гексагональный рутений, который демонстрировал намагниченность при низкой (10К) и комнатной температуре [15]. Квантово-механические расчеты некоторых предсказанных кристаллографических фаз рутения представлены в работе [16].

Все предыдущие теоретические квазигармонические результаты рассматривают гексагональный рутений и опираются на ультрамягкие псевдопотенциалы (англ. *Ultrasoft pseudopotential*, USPP) или проекционные присоединенные псевдопотенциалы (англ. *Projector augmented wave*, PAW), и рассчитываются только на основе фононных частот. В этой же работе, используя теорию функционала электронной плотности, рассматриваются структурные и термодинамические свойства гексагонального и кубического рутения. Термодинамические параметры кристаллов получены с использованием квазигармонической аппроксимации (англ. *Quasi-harmonic approximation*, QHA) как с использованием подхода конечного смещения, так и с точным вычислением силовых констант.

## 2. Теория и методы расчета

### 2.1 Параллельные вычисления

Обычно, моделируемые системы представляют собой большие ячейки с большим количеством атомов, для которых время, затрачиваемое на вычисления на графических ускорителях (GPU), превышает время, необходимое для передачи данных с процессора (CPU) на графический ускоритель. Высокосимметричные ячейки, например, кубические, состоящие из одного сорта атомов, обладают малым количеством атомов (1–4 шт.), что накладывает требование использовать густую сетку k-точек для дискретизации поверхности Ферми. Расчет фононных дисперсий таких систем с множеством геометрий для термодинамических расчетов, является проблемой,

для решения которой можно было бы использовать преимущества новых суперкомпьютеров, но было обнаружено, что использование GPU с существующими кодами не всегда удобно, а иногда может и замедлить расчеты по сравнению с использованием только CPU.

Quantum ESPRESSO (QE) имеет несколько уровней распараллеливания на центральном процессоре. Можно разделить  $k$ -точки на группы (называемые пулами) и назначить каждой группе набор ядер. Пулы могут быть разделены на группы, каждая из которых работает с набором полос (распараллеливание полос), и, наконец, каждая группа ядер, работающая с набором полос, может быть разделена по векторам обратной решетки ( $G$ ) и работать только с их подмножеством (распараллеливание  $G$ -векторов). Именно на этом этапе можно ввести ускорение с помощью GPU. Стандартный метод использования GPU заключается в выделении переменных в памяти устройства и вызове процедур, разработанных Nvidia, которые выполняют операции линейной алгебры (cuBLAS) и быстрого преобразования Фурье (cuFFT) над данными находящимся в памяти.

Основной вычислительной задачей является решение уравнений Кона—Шэма (англ. *Kohn-Sham equations*, KS), которые минимизируют полную энергию системы. Эти уравнения представляют собой задачу на собственные значения для псевдопотенциалов, сохраняющих норму, и обобщенную задачу на собственные значения для ультрамягких или проекционных присоединенных псевдопотенциалов. Стандартный алгоритм Дэвидсона последовательно работает с каждой  $k$ -точкой пула и решает уравнения Кона—Шэма вызывая процедуры, использующие гамильтониан Кона—Шэма  $H_{KS}$  и матрицу перекрытий  $S$ . Поэтому загрузка памяти GPU увеличивается линейно с ростом числа  $k$ -точек. Когда размер задачи невелик, может случиться так, что библиотечные процедуры матричных умножений и быстрых преобразований Фурье не смогут использовать всю мощность GPU, поскольку у них слишком мало данных для работы. В результате вычисления на GPU могут стать даже медленнее, чем вычисления только на CPU. Распараллеливание на  $G$ -векторах только еще больше уменьшает размер данных, выделяемых на GPU для каждой  $k$ -точки, и не помогает в данном случае.

Подход к ускорению кода на графическом процессоре, недавно предложенный в работе [20] представлен на рис. 1. В память GPU помещаем как можно больше волновых функций (т.е.  $k$ -точек) сколько возможно в блоке из  $N_k$   $k$ -точек и одновременно выполняем над всеми этими  $k$ -точками операции алгоритма Дэвидсона, необходимые для диагонализации гамильтониана. Каждый пул процессорных ядер работает со своим набором из  $k$ -точек, назначенных при распараллеливании пула в QE, и только эти  $k$ -точек разделяются на блоки для ускорения GPU. Распараллеливание полос и распараллеливание  $G$ -векторов в настоящее время не поддерживается данным подходом. Основная оптимизация графического процессора была выполнена в процедуре, которая применяет  $H_{KS}$  и  $S$  к волновым функциям  $\psi_{kv}$ , но также было получено некоторое ускорение при параллельном выполнении операций алгоритма Дэвидсона во многих  $k$ -точках. Такой подход позволил получить ускорение расчетов до 5 раз по сравнению со стандартной диагонализацией.

**Алгоритм 1.** Стандартная диагонализация для CPU и GPU

```

for ik = 1, nks do                                ▶ nks = #k points per pool
    build  $H_{KS}^k$  and  $S^k$ 
    compute  $\epsilon_{kv}$  and  $\psi_{kv}$  by Davidson ( $N_b$ )
end for
    
```

**Алгоритм 2.** Оптимизированная GPU диагонализация

```

for ikb = 1, nkblock do                            ▶ nkblock = #k points blocks
    build in parallel  $H_{KS}^k$  and  $S^k$  on GPU threads ( $N_k$ )
    compute  $\epsilon_{kv}$  and  $\psi_{kv}$  by Davidson on GPU threads ( $N_b \times N_k$ )
end for
    
```

**Рис. 1.** Алгоритмы, используемые в стандартном подходе и в оптимизированном под GPU для диагонализации гамильтониана [20]

Рассматриваемые в данной работе примитивные ячейки рутения являются металлами с малым количеством атомов, а значит предложенный алгоритм ускорения операции диагонализации должен ускорить проведение расчетов. Типичной размерностью  $k$ -сетки, рекомендуемой авторами кода, является  $40 \times 40 \times 40$  или более. Такая высокая размерность потребует сотни гигабайт памяти, что накладывает соответствующие требования на объем оперативной памяти и видеопамати.

## 2.2 Подходы к расчету фононов в твердых телах

Тепловые свойства твердых тел при постоянном объеме могут быть рассчитаны из плотности состояний фононов как функции частот. Существует два популярных типа фононных расчетов, основанных на теории функционала плотности (англ. *Density functional theory*, DFT): метод конечных смещений в суперячейке (англ. *finite-displacement supercell approach*, FDSA) и теория возмущений функционала плотности (англ. *Density-functional perturbation theory*, DFPT) [17].

В подходе конечных смещений, расчеты на основе первых принципов используются в качестве источника для получения атомных сил в модели кристаллической структуры суперячейки. Силовые константы рассчитываются из достаточного количества суперячеек с различными наборами смещений и соответствующих сил, полученных в результате первопринципного расчета. Фононы вычисляются точно (т.е. без интерполяции) из силовых констант суперячейки на волновых векторах, соизмеримых с формой суперячейки относительно примитивной ячейки. На других волновых векторах фононы получают как интерполированные результаты. На практике использование суперячейки размером в несколько сотен атомов часто дает приемлемые результаты по фононам путем интерполяции, хотя требуемая точность зависит от целей расчета.

В подходе DFPT силовые константы точно вычисляются во взаимном пространстве при произвольных волновых векторах путем решения вариации орбиталей Кона—Шэма. Опционально силовые константы в прямом пространстве, аналогичные силовым константам суперячеек, вычисляются путем преобразования Фурье из силовых констант во взаимном пространстве. Силовые константы в прямом пространстве снова преобразуются Фурье в константы во взаимном пространстве при произвольных волновых векторах.

Частота фононов меняется под действием деформации. Это ангармонический эффект, который иногда называют квазигармоничностью, хотя в разных контекстах это слово может означать разные явления.

## 2.3 Квазигармоническая аппроксимация

В рамках QHA свободная энергия Гельмгольца  $F$  твердого тела является функцией температуры  $T$  и объема (единичной ячейки)  $V$ . Она может быть записана следующим образом:

$$F(V, T) = U(V) + F_{vib}(V, T) + F_{el}(V, T), \quad (1)$$

где  $U(V)$  – энергия, вычисленная из DFT,  $F_{vib}(V, T)$  – вклад колебаний решетки,  $F_{el}(V, T)$  – энергия, обусловленная электронными возбуждениями. В адиабатическом приближении каждый член рассматривается отдельно. Для заданного объема вычисляется вклад колебаний на ячейку, как в гармоническом приближении:

$$F_{vib}(V, T) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu, V) + \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{-\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu, V)}{k_B T} \right) \right], \quad (2)$$

где первый член в правой части приведенного уравнения – нулевая энергия, второй член – фононный вклад при конечных температурах. Суммы в уравнении (2) берутся по частотам фононов  $\omega(\mathbf{q}, \nu, V)$ , где  $\nu$  обозначает различные ветви фононов, а  $\mathbf{q}$  – волновые векторы в пределах первой зоны Бриллюэна.  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка, а  $N$  – число элементарных ячеек в твердом теле.

Вклад электронных возбуждений  $F_{el}$  в свободную энергию рассчитывается как:

$$F_{el} = U_{el} - TS_{el}, \quad (3)$$

где  $U_{el}$  – вклад электронного возбуждения в энергию, который определяется следующим образом:

$$U_{el} = \int_{-\infty}^{\infty} EN(E)f(E, T, \mu)dE - \int_{-\infty}^{E_F} EN(E)dE, \quad (4)$$

где  $E_F$  – энергия Ферми,  $N(E)$  – плотность электронных состояний,  $f(E, T, \mu)$  – распределение Ферми-Дирака,  $\mu$  – химический потенциал.  $S_{el}$  – электронная энтропия, определяемая по формуле:

$$S_{el} = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} [f(E, T, \mu) \ln f(E, T, \mu) + (1 - f(E, T, \mu)) \ln(1 - f(E, T, \mu))] N(E) dE. \quad (5)$$

Для гексагонального рутения мы провели расчеты в двух случаях: (I) в предположении постоянного отношения сторон ( $c/a = \text{const}$ ), (II) так и с переменным отношением сторон ( $a, c/a$ ).

I. В первом случае вычисляются фононные частоты при 15 различных геометриях (объемах), сохраняя константу  $c/a$  равную значению при 0 К и подгоняя полученные энергии уравнением состояния Мурнагана. Минимум  $U(V) + F_{vib}(V, T)$  при каждой температуре соответствует нулевому давлению. Таким образом, температурная зависимость свободной энергии  $F$ , объема  $V$  и изотермического модуля объемной упругости  $B_T$  следует непосредственно из уравнения состояния Мурнагана. Путем взятия производной от объема мы получаем коэффициент объемного теплового расширения  $\beta$ :

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (6)$$

Теплоемкость при постоянном объеме (изохорная) была получена из фононных частот, рассчитанных как в гармоническом приближении:

$$C_V = \frac{k_B}{N} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \left( \frac{\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)/k_B T)}{[\exp(\hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)/k_B T) - 1]^2}. \quad (7)$$

в каждом фиксированном объеме в квазигармонической сетке. Изохорная теплоемкость при каждой температуре затем была получена интерполяцией по зависящим от температуры значениям объема, полученным при каждой температуре из минимизации свободной энергии.

Теплоемкость при постоянном давлении (изобарная) была получена как [18]:

$$C_P = C_V + TV\beta^2 B_T. \quad (8)$$

II. В полностью анизотропном случае расчеты проводились на сетке точек ( $a$  и  $c/a$ ), а затем энергия Гельмгольца при каждом значении  $T$  подгонялась с помощью полиномов четвертой степени как функция  $a$  и  $c/a$ . В общей сложности использовалось 25 точек сетки ( $5 \times 5$ ) с шагом 0.05 боровских радиусов и 0.02 боровских радиусов для  $a$  и  $c/a$ , соответственно. Сетка была приблизительно центрирована на равновесных значениях  $a$  и  $c/a$  при 0 К. Температурные зависимости длин сторон  $a$  и  $c$  получены из минимизации свободной энергии  $F$ .

Значения двух коэффициентов линейного теплового расширения (поскольку в данном гексагональном случае только два члена теплового расширения являются независимыми) получены из температурного изменения параметров решетки:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT}, \quad (9)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{c(T)} \frac{dc(T)}{dT}. \quad (10)$$

Объемное тепловое расширение  $\beta$  находится как сумма коэффициентов линейного теплового расширения:

$$\beta = 2\alpha_1 + \alpha_3. \quad (11)$$

## 2.4. Методы расчета

Квантово-механические вычисления в настоящей работе проводятся с использованием теории функционала плотности на основе базиса плоских волн, реализованного в программном пакете QE [19]. Для одновременного и асинхронного выполнения множества самосогласованных и фононных расчетов используется драйвер на языке Fortran Thermo\_rw в основе работы которого лежат процедуры QE, но обладающим дополнительным уровнем распараллеливания по сравнению с QE. Фононные расчеты и квазигармоническая аппроксимация на основе DFPT выполняются на кластере ЦКП «Информатика», используя версию Thermo\_rw с поддержкой вычислений на графических ускорителях на основе CUDA Fortran, которая оптимизирует некоторые процедуры QE для решения задач с высокой плотностью выборки  $k$ -точек у металлических систем [20].

Вычислительные параметры были выбраны таким образом, чтобы обеспечить хорошую сходимость всех исследуемых свойств и, в частности, фононных частот. Во всех самосогласованных расчетах для вычисления волновых функций использовался итеративный метод диагонализации Дэвидсона [21]. Отсечка по кинетической энергии плоских волн была установлена на 2040 электронвольт (эВ), а отсечка по плотности заряда на 8160 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке Монкхорста—Пака [22]  $18 \times 18 \times 12$  для гексагонального рутения (h-Ru) и  $20 \times 20 \times 20$  для кубического рутения (c-Ru) с использованием схемы размазывания Марзари—Вандербилта [23] величиной 0.136 эВ. Релаксация ячеек проводилась до тех пор, пока давление не станет меньше 0.003 ГПа, а межатомные силы не станут меньше  $2,57 \cdot 10^{-3}$  эВ/Å и разница в энергиях основного состояния между последовательными итерациями не станет меньше  $1.36 \cdot 10^{-10}$  эВ. Фононные частоты рассчитывались на основе теории возмущений функционала плотности (DFPT) по q-сетке  $6 \times 6 \times 4$ .

Фононные расчеты и квазигармоническая аппроксимация на основе метода конечного смещения выполнены в пакете Phonopy, написанный на языке Python [24, 25]. Для получения межатомных сил, возникающих при наличии смещения, для h-Ru и c-Ru использовались суперячейки размерностью  $2 \times 2 \times 2$ , что позволяет рассматривать 16 и 32 атома Ru для h-Ru и c-Ru, соответственно. Свободная энергия Гельмгольца для суперячеек получена с использованием метода Парлинского—Ли—Кавазоэ [26] с величиной конечного смещения 0.01 Å. Суперячейки большей размерности не рассматривались в виду их большой вычислительной сложности. Интегрирование по зоне Бриллюэна для суперячеек осуществлялось по сетке  $9 \times 9 \times 6$  и  $10 \times 10 \times 10$  для h-Ru и c-Ru, соответственно.

В качестве обменно-корреляционного функционала были рассмотрены следующие приближения (псевдопотенциалы): WC [27], PBE [28], PBEsol [29], PW91 [30] из библиотеки pseudopotential1.0 [31] и PBE, PBEsol из библиотеки PseudoDojo [32]. Исходные кристаллические структуры гексагонального рутения с пространственной группой  $P6_3/mmc$  (№ 194) и кубического рутения с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (№225) для моделирования были взяты из кристаллографической базы данных «Materials Project» [33].

Работа выполнялась с использованием инфраструктуры Центра коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления и большие данные» (ЦКП «Информатика») ФИЦ ИУ РАН (г. Москва).

### 3. Результаты

Рассчитанные параметры кристаллической решетки h-Ru сначала сравниваются с экспериментальными и теоретическими результатами из различных источников в таблице 1.

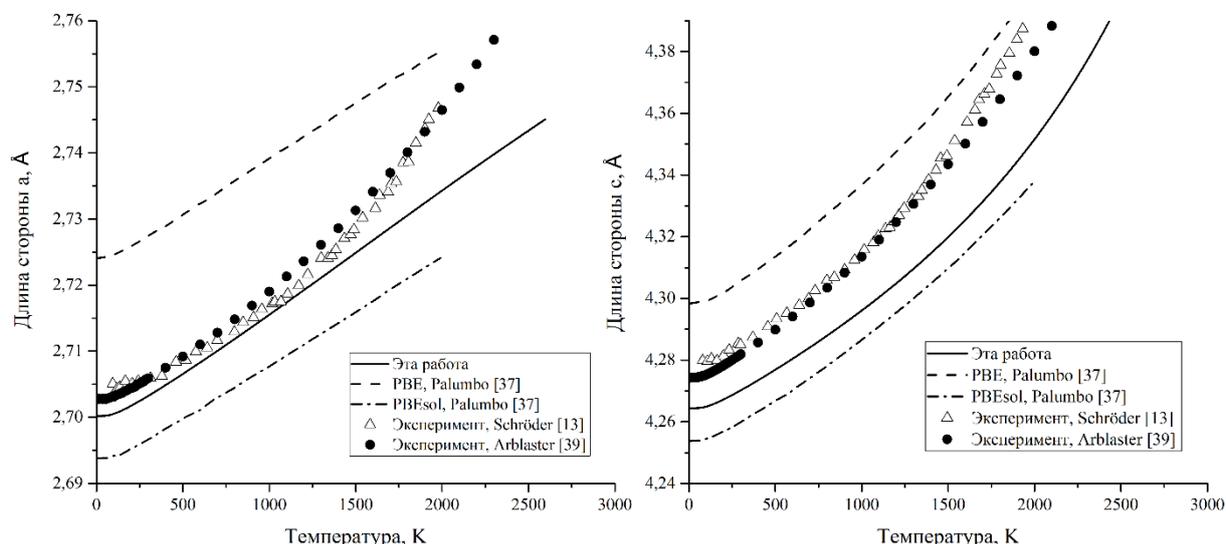
**Таблица 1.** Сравнение структурных параметров гексагонального рутения. Теоретические результаты получены при температуре 0 К, а экспериментальные при комнатной температуре (293 К)

Метод	Длина a, Å	Длина c, Å	c/a	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объем на атом, Å <sup>3</sup>	Источник
NC PBE	2.722	4.296	1.578	12.173	13.787	Эта работа
NC PBEsol	2.692	4.251	1.579	12.577	13.344	Эта работа
PAW PBE	2.721	4.294	1.578	12.186	13.772	Эта работа
PAW PBEsol	2.691	4.250	1.579	12.590	13.330	Эта работа
PAW PW 91	2.724	4.296	1.577	12.162	13.800	Эта работа
PAW WC	2.698	4.260	1.579	12.500	13.427	Эта работа
Эксперимент	2.706	4.283	1.583	12.358	13.575	[13]
Эксперимент	2.706	4.281	1.582	12.364	13.567	[34]
Эксперимент	2.706	4.281	1.582	12.364	13.573	[36]
PAW PBE	2.722	4.293	1.577	12.185	13.774	[37]
PAW PBEsol	2.692	4.249	1.578	12.587	13.332	[37]
NC LDA	2.691	4.322	1.606	12.384	13.552	[11]
PAW GGA	2.740	4.320	1.577	11.950	14.044	[10]
NC LDA	2.701	4.270	1.581	12.442	13.489	[8]

В целом, теоретические расчеты показывают хорошие согласие с имеющимися экспериментальными данными. Как можно заметить, псевдопотенциалы PBE, PW91 и GGA уже при 0 К превышают значения параметров решетки по сравнению с экспериментом, а это значит, что при достижении комнатной температуры при расчете QHA, они явно будут показывать завышенное значение параметров решетки по сравнению с экспериментальными данными. PBEsol, и WC показывают меньшее значение параметров решетки, что справедливо для случая 0 К, причем WC показывает чуть большие параметры по сравнению с PBEsol. По причине того, что в некоторых расчетах желательно использовать параметры решетки при комнатной температуре при нулевом давлении, то мы остановимся на псевдопотенциале WC как наиболее близком к экспериментальным данным.

Так как по чистому кубическому рутению нет экспериментальных кристаллографических данных, то параметры решетки были вычислены только с псевдопотенциалом WC, как наиболее подходящему к гексагональному рутению. Параметр решетки с-Ru составляет 3.779 Å, плотность 12.443 г/см<sup>3</sup>, а объем на атом – 13.488 Å<sup>3</sup>. То есть результаты очень схожи с таковыми у h-Ru. Данные других теоретических работ оценивают параметр решетки кубического рутения как 3.818 Å [38].

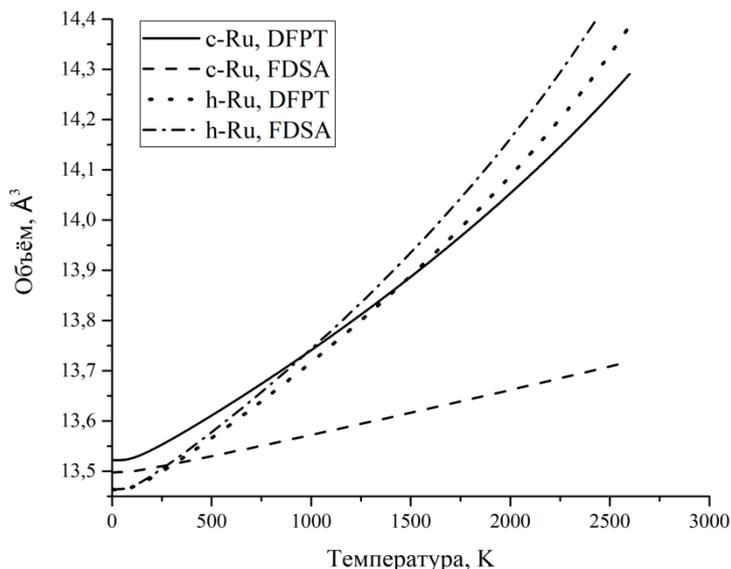
Результаты квазигармонической аппроксимации для анизотропной температурной зависимости длин сторон гексагонального рутения представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Температурная зависимость параметров решетки гексагонального рутения: (слева) длина стороны *a*, (справа) длина стороны *c*. Экспериментальные данные представлены в работах [13] и [39]

Температурная зависимость находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, а расхождение можно, в основном, связать с параметрами расчета и обменно-корреляционного функционала. Экспериментальные данные обеих зависимостей находятся между теоретическими результатами, полученными с использованием функционала PBE и PBEsol из [37], а также функционала WC в нашей работе, практически во всем диапазоне температур, показанном на рис. 2. Результаты функционала WC демонстрируют более близкое соответствие экспериментальным параметрам решетки, чем PBEsol из работы [37] и находятся в пределах экспериментального разброса.

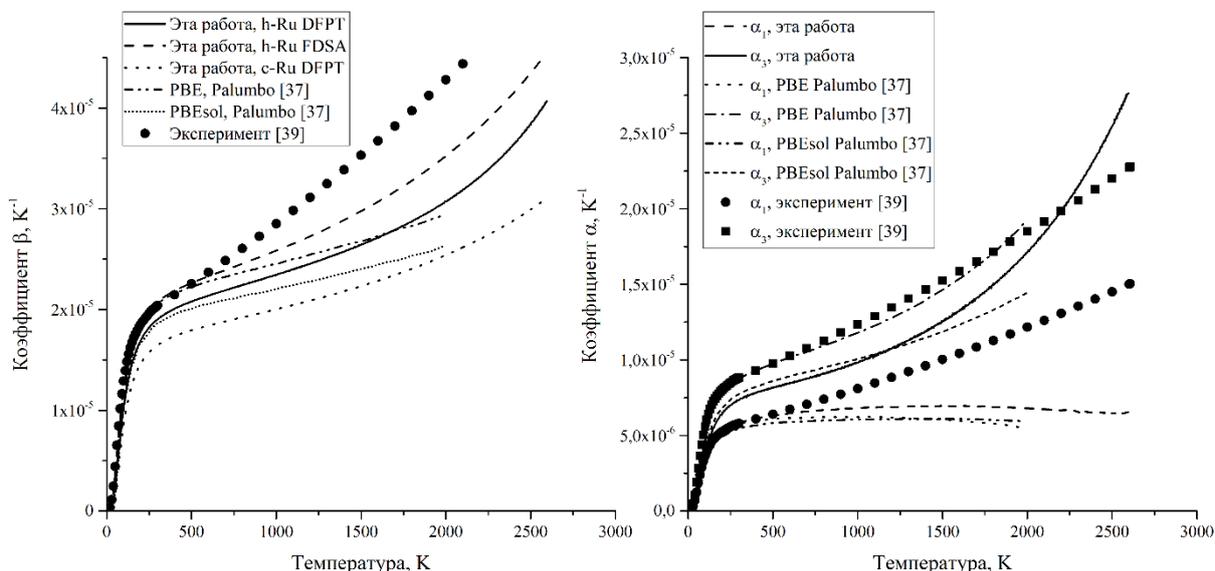
На рис. 3 представлены данные о температурной зависимости объема кубической и гексагональной примитивной ячейки рутения, полученной с использованием QHA через фононный расчет на основе DFPT и FDSA.



**Рис. 3.** Температурная зависимость объема примитивной кубической и гексагональной ячейки рутения

Как можно заметить, метод конечных смещений показывает заметно более медленный рост объема примитивной кубической ячейки с повышением температуры, чем теория возмущений функционала плотности. Для примитивной гексагональной ячейки разница в объеме между подходами DFPT и FDSA в области низких температур (до 293 К) пренебрежимо мала, но увеличивается с ростом температуры.

Результаты для коэффициентов объемного и теплового расширения показаны на рис. 4. Связь объемного коэффициента с линейным коэффициентом для гексагональной структуры устанавливается через соотношение (11), а для кубической решетки как сумма трех линейных коэффициентов.



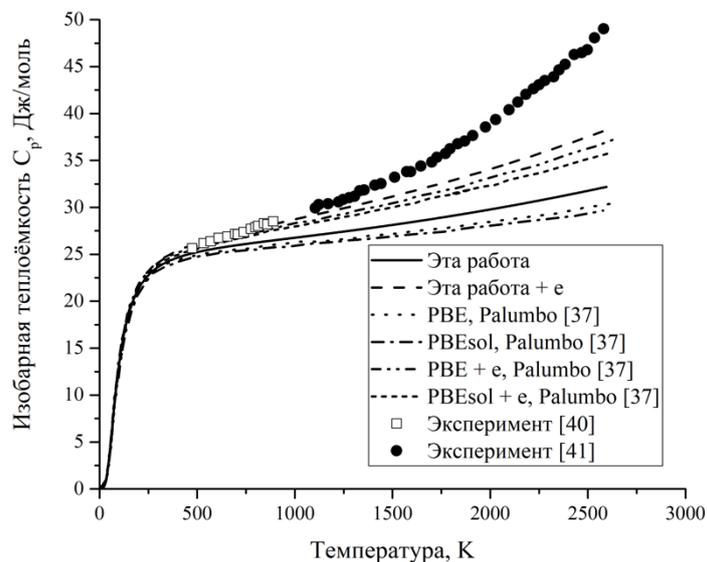
**Рис. 4.** Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения  $\beta$  (слева) и линейных коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  (справа).

На левом рисунке также добавлен результат для кубического рутения

При низких температурах имеется хорошее согласие между экспериментальными значениями и результатами FDSA для коэффициента  $\beta$  для гексагонального рутения. Кривая, рассчитанная при помощи DFPT совпадает по форме зависимости с кривой, рассчитанной по FDSA, но лежит немного ниже по величине. Другие теоретические результаты с использованием

функционала PBE также показывают хорошее совпадение с экспериментом в области низких температур. С увеличением температуры коэффициент объемного теплового расширения для кубического рутения становится меньше, чем для гексагонального. При высоких температурах рассчитанное тепловое расширение вдоль направления  $a$  ( $\alpha_1$ ) сильно занижает экспериментальные значения, а хорошее согласие между результатами PBE и экспериментом вдоль направления  $c$  ( $\alpha_3$ ), по мнению авторов, является случайным.

Зависимость изобарной теплоемкости  $C_p$  от температуры представлена на рис. 5.



**Рис. 5.** Температурная зависимость изобарной теплоемкости  $C_p$  гексагонального рутения. Обозначение «+ e» в легенде рисунка обозначает учет электронного вклада в теплоемкость согласно формуле (3). Экспериментальные данные представлены в работах [40, 41]

В зависимости от выбранного псевдопотенциала и учета электронного вклада, данные о температурной зависимости теплоемкости рутения отличаются. Более близкий к экспериментальным значениям расчетный результат, достигается при учете электронного вклада. Немного более корректное значение получается при использовании обменно-корреляционного функционала WC по сравнению с PBE и PBEsol. В области температур до примерно 500 К все расчетные подходы показывают схожие результаты [42]. Теплоемкость кубического рутения в области низких температур практически совпадает с теплоемкостью гексагонального рутения, но разница увеличивается с ростом температуры.

## 4. Заключение

Используя квантово-механический подход на основе квазигармонической аппроксимации были получены температурные зависимости гексагонального и кубического рутения. Применяв метод конечных смещений и теорию возмущений функционала плотности найдены температурные зависимости параметров решетки обоих кристаллических структур, коэффициентов линейного и объемного расширения, а также изобарной и изохорной теплоемкостей.

Полученные результаты квазигармонической аппроксимации для коэффициентов теплового расширения  $\alpha_1$  и  $\beta$ , параметров решетки и теплоемкости показывают, что квазигармоническое приближение нарушается для рутения выше определенной температуры, которая зависит от оцениваемой величины и составляет от 500 К для теплоемкости (рис. 5) до 1000 К для параметров решетки (рис. 2).

Обменно-корреляционный функционал WC показывает немного более близкие к экспериментальным данным значения рассчитанных величин, а метод конечных смещений сопоставим с теорией возмущения функционала плотности по рассчитанным значениям, за исключением отдельных случаев, таких как зависимость объема кубической решетки от температуры.

## Литература

1. Валеев А.С., Красников Г.Я. Технология изготовления внутрикристалльных и межкристалльных межсоединений современных СБИС (обзор, концепция развития) // Микроэлектроника. 2015. Т. 44, № 3. С. 180–201.
2. Красников Г.Я., Орлов О.М. Отличительные особенности и проблемы КМОП-технологии при уменьшении проектной нормы до уровня 0.18 мкм и меньше // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 7-8. С. 124–128.
3. Резванов А.А. и др. Исследование уменьшения деградации low-k диэлектрика путем селективного осаждения защитного полимера на стенки пор // Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. 2016. № 4. С. 10–19.
4. Rezvanov A.A. et al. Effect of terminal methyl group concentration on critical properties and plasma resistance of organosilicate low-k dielectrics // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2020. Vol. 38, no. 3. DOI: 10.1116/1.5143417.
5. Bernasconi R., Magagnin L. Ruthenium as diffusion barrier layer in electronic interconnects: current literature with a focus on electrochemical deposition methods // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 166, no. 1. P. D3219. DOI: 10.1149/2.0281901jes.
6. Kim J. et al. Electromigration reliability of barrierless ruthenium and molybdenum for sub-10 nm interconnection // ACS Applied Electronic Materials. 2023. Vol. 5, no. 5. P. 2447–2453. DOI: 10.1021/acsaelm.3c00070.
7. Ponosov Y.S. et al. Raman scattering in osmium under pressure // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. 2005. Vol. 71, no. 22. P. 220301. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.220301.
8. Heid R. et al. Anomalous lattice dynamics of ruthenium // Physical Review B. 2000. Vol. 61, no. 18. P. 12059. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.12059.
9. Smith H.G., Wakabayashi N. Phonon anomalies and superconductivity in the hcp metals, Tc, Re, and Ru // Solid State Communications. 1981. Vol. 39, no. 2. P. 371–374. DOI: 10.1016/0038-1098(81)90693-1.
10. Souvatzis P., Eriksson O. *Ab initio* calculations of the phonon spectra and the thermal expansion coefficients of the 4d metals // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. 2008. Vol. 77, no. 2. P. 024110. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.024110.
11. Yaozhuang N. et al. *Ab initio* thermodynamics of metals: Pt and Ru // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vol. 395, no. 1-2. P. 121–125. DOI: 10.1016/j.physb.2007.03.005.
12. Arblaster J.W. The thermodynamic properties of ruthenium on ITS-90 // Calphad. 1995. Vol. 19, no. 3. P. 339–347. DOI: 10.1016/0364-5916(95)00031-9.
13. Schröder R.H., Schmitz-Pranghe N., Kohlhaas R. Experimentelle Bestimmung der Gitterparameter der Platinmetalle im Temperaturbereich von -190 bis 1709°C // International Journal of Materials Research. 1972. Vol. 63, no. 1. P. 12–16. DOI: 10.1515/ijmr-1972-630103.
14. Ross R.G., Hume-Rothery W. High temperature X-ray metallography: I. A new Debye-Scherrer camera for use at very high temperatures II. A new para-focusing camera III. Applications to the study of chromium, hafnium, molybdenum, rhodium, ruthenium and tungsten // Journal of the Less Common Metals. 1963. Vol. 5, no. 3. P. 258–270. DOI: 10.1016/0022-5088(63)90031-6.
15. Quarterman P. et al. Demonstration of Ru as the 4th ferromagnetic element at room temperature // Nature communications. 2018. Vol. 9, no. 1. P. 2058. DOI: 10.1038/s41467-018-04512-1.
16. Watanabe S. et al. First-principle band calculation of ruthenium for various phases // Journal of magnetism and magnetic materials. 2000. Vol. 220, no. 2-3. P. 277–284. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00466-2.

17. Baroni S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // *Reviews of modern Physics*. 2001. Vol. 73, no. 2. P. 515. DOI: 10.1103/RevModPhys.73.515.
18. Wallace D.C., Callen H. Thermodynamics of crystals // *American Journal of Physics*. 1972. Vol. 40, no. 11. P. 1718–1719. DOI: 10.1119/1.1987046.
19. Giannozzi P. et al. Quantum ESPRESSO toward the exascale // *The Journal of chemical physics*. 2020. Vol. 152, no. 15. DOI: 10.1063/5.0005082.
20. Gong X., Dal Corso A. An alternative GPU acceleration for a pseudopotential plane-waves density functional theory code with applications to metallic systems // *Computer Physics Communications*. 2025. Vol. 308. P. 109439. DOI: 10.1016/j.cpc.2024.109439.
21. Davidson C.G. The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices // *Journal of Computational Physics*. 1975. Vol. 17. P. 87–94. DOI: 10.1016/0021-9991(75)90065-0.
22. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical review B*. 1976. Vol. 13, no. 12. P. 5188. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
23. Marzari N. et al. Thermal contraction and disordering of the Al (110) surface // *Physical review letters*. 1999. Vol. 82, no. 16. P. 3296. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.3296.
24. Togo A. et al. Implementation strategies in phonopy and phono3py // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2023. Vol. 35, no. 35. P. 353001. DOI: 10.1088/1361-648X/acd831.
25. Togo A. et al. First-principles phonon calculations of thermal expansion in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , and  $\text{Ti}_3\text{GeC}_2$  // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2010. Vol. 81, no. 17. P. 174301. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.174301.
26. Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. First-principles determination of the soft mode in cubic  $\text{ZrO}_2$  // *Physical Review Letters*. 1997. Vol. 78, no. 21. P. 4063. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.4063.
27. Wu Z., Cohen R.E. More accurate generalized gradient approximation for solids // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2006. Vol. 73, no. 23. P. 235116. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.235116.
28. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
29. Perdew J.P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Physical review letters*. 2008. Vol. 100, no. 13. P. 136406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
30. Perdew J.P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Physical review B*. 1992. Vol. 46, no. 11. P. 6671. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671.
31. Dal Corso A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu // *Computational Materials Science*. 2014. Vol. 95. P. 337–350. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.07.043.
32. van Setten M.J. et al. The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table // *Computer Physics Communications*. 2018. Vol. 226. P. 39–54. DOI: 10.1016/j.cpc.2018.01.012.
33. Jain A. et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL materials*. 2013. Vol. 1, no. 1. DOI: 10.1063/1.4812323.
34. Hall E.O., Crangle J. An X-ray investigation of the reported high-temperature allotropy of ruthenium // *Acta Crystallographica*. 1957. Vol. 10, no. 3. P. 240–241. DOI: 10.1107/S0365110X57000742.

35. Černohorský M. The ratio method for absolute measurements of lattice parameters with cylindrical cameras // *Acta Crystallographica*. 1960. Vol. 13, no. 10. P. 823–826. DOI: 10.1107/S0365110X60001989.
36. Anderson E., Hume-Rothery W. The equilibrium diagram of the system molybdenum-ruthenium // *Journal of the Less Common Metals*. 1960. Vol. 2, no. 6. P. 443–450. DOI: 10.1016/0022-5088(60)90026-6.
37. Palumbo M., Dal Corso A. Lattice dynamics and thermophysical properties of hcp Os and Ru from the quasi-harmonic approximation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. Vol. 29, no. 39. P. 395401. DOI: 10.1088/1361-648X/aa7dca.
38. Li W.Z. et al. Chemical insights into the design and development of face-centered cubic ruthenium catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. Vol. 139, no. 6. P. 2267–2276. DOI: 10.1021/jacs.6b10375.
39. Arblaster J.W. Crystallographic properties of ruthenium // *Platinum Metals Review*. 2013. Vol. 57, no. 2. P. 127–136. DOI: 10.1595/147106713X665030.
40. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. The high temperature thermophysical properties of ruthenium and palladium // *Thermochimica acta*. 1989. Vol. 139. P. 99–106. DOI: 10.1016/0040-6031(89)87013-3.
41. Раманаускас Г.Р. и др. Высокотемпературная энтальпия вакуумплавленных рутения и осмия // *Высококачественные материалы*. 1988. № 4. С. 149.
42. Итальянцев А.Г., Константинов В.С. Расчет термодинамических потенциалов орторомбической фазы в оксиде гафния в зависимости от температуры и давления // *Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника*. 2019. № 3. С. 43–50.