

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ, СТАБИЛЬНОСТИ, ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ КЛЕТОК, ДИМЕРОВ И НАНОПРОВОДА НА ОСНОВЕ SiC

А.А. Лисенко*, В.Л. Бекенев*, Н.Н. Роженко*,
П.Н. Дьячков**, П.М. Силенко*

**Институт проблем материаловедения НАН Украины*

***Институт общей и неорганической химии РАН*

anatoly_lisenko@ukr.net, p_dyachkov@rambler.ru

Поступила 20.11.2009

В рамках теории функционала электронной плотности с помощью квантово-химического комплекса программ "Gaussian-98" проведены расчеты фуллереноподобных клеток $(\text{SiC})_n$, ($n = 12, 24$), имеющих геометрию многогранников, поверхность которых состоит из чередующихся четырехугольников и шестиугольников, димеров, образованных из таких клеток с различными типами контактов между мономерами, и коротких нанопроводов из таких клеток. Из условия минимума полной энергии определены межатомные расстояния и углы в оптимизированных формах кластеров. Величины энергии сцепления определены как разности полной энергии соединения и суммы полных энергий изолированных атомов. Рассчитаны полные плотности электронных состояний, из которых, в частности, следует, что ширины запрещенных полос соединений колеблются в пределах от 1.6 до 2.2 эВ. Предсказаны колебательные спектры систем, на основании которых сделаны выводы о динамической устойчивости мономерных и олигомерных клеточных форм карбида кремния.

УДК 539.149

Введение

Получение нанокабелей $\text{SiC}@\text{BN}$ в ряде экспериментов [1-4] ставит задачу о построении адекватной компьютерной модели нанопровода (НП) и стержней на основе SiC. Одним из способов моделирования НП является «вырезание» стержня из объемного кубического SiC вдоль направления [111]. Возникающий стержень содержит большое количество атомов. В частности, в [5] методом молекулярной динамики проведены теоретические исследования механических свойств модели стержня 3C-SiC, содержащего от 1536 до 18816 атомов. К сожалению, подобные объекты пока недоступны для применения квантово-химических методов не только из-за большого количества атомов в

модели, но и в силу наличия огромного количества нескомпенсированных химических связей на границах массива атомов. В реальных стержнях поверхностные атомы, вероятно, образуют структуру с иной геометрией. Например, при исследовании структуры стержня SiC в [2] отмечается наличие планарных дефектов на внешней поверхности, а в [3] обнаружена высокая плотность дефектов упаковки, перпендикулярных направлению роста. Альтернативный подход заключается в моделировании нанопровода из элементов, в которых все связи атомов компенсированы. В качестве таких элементов вполне могут быть фуллереноподобные клетки (ФПК) и гантеливидные димеры, состоящие из двух клеток. В ФПК SiC каждый атом имеет строго три связи Si-C, так что оборванные связи отсутствуют. В настоящее время известно о существовании многих форм фуллеренов C_n и ФПК $(BN)_n$, $(AlN)_n$, но нет сведений о получении $(SiC)_n$. Теоретические исследования, в основном, направлены на изучение стабильности тех или иных форм [6,7]. В [6] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) были изучены различные варианты фуллереноподобных $(SiC)_n$ в широком диапазоне изменений $n = 6 - 36$. Авторы пришли к заключению, что энергетически наиболее выгодной является структура клетки $(SiC)_{12}$. В [7] были проведены DFT расчеты клеток $(SiC)_{12}$ и $(SiC)_{24}$ разных форм и димеров $(SiC)_{12} - (SiC)_{12}$ – гантеливидных форм двух клеток с контактом посредством четырехугольных граней и шестиугольных граней. Показано, что димеры энергетически выгоднее клеток $(SiC)_{12}$. Однако эти оценки сделаны только на сравнении величин энергии сцепления и кажутся недостаточно убедительными.

В настоящей работе приводятся результаты теоретического DFT исследования электронных и энергетических характеристик ФПК $(SiC)_{12}$ и $(SiC)_{24}$, димеров на их основе и короткого нанопровода, состоящего из четырех последовательных клеток $(SiC)_{12}$. На основе данных об электронной структуре, оценок величин энергии образования димеров и НП, а также интерпретации рассчитанных инфракрасных спектров колебаний атомов дана полная характеристика свойств стабильности рассматриваемых объектов.

Методика

Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса “Gaussian-98” [8] с использованием DFT приближения B3LYP и стандартного базиса STO-3G. В [6] и [7] расчеты проводились в рамках разных приближений DFT с расширенным базисом 6-31G(d). Мы провели несколько расчетов клеток $(SiC)_{12}$ с двумя базисами. Общая тенденция в результатах оптимизации сохраняется, хотя величины искажений геометрических фигур и энергетических характеристик несколько отличаются. Например, искажения от правильной формы в шестиугольниках и четырехугольниках примерно одинаковы в двух вариантах: расстояния Si-C на границе двух шестиугольников (6-6) составляют 0.175 нм и 0.178 нм, а на границе (6-4) - 0.184 и 0.183 нм, соответственно. В [6] и [7] соответствующие длины имеют величины 0.178 нм и 0.179 нм; 0.183 нм и 0.185 нм. Для сравнения отметим, что в объемном кристалле 3C-SiC длина связи Si-C равна 0.1887 нм [9]. Энергетические характеристики несколько более чувствительны к выбору метода и базиса. Так, величина энергии сцепления на атом в двух вариантах наших расчетов составила -7.922 эВ и -6.281 эВ. Авторы работы [7] рассчитали величины энергии сцепления объемного кристалла и клетки $(SiC)_{12}$ с помощью программного комплекса “Siesta”, базирующегося на стандартном приближении Кона – Шема в теории функционала электронной плотности. Сопоставляя наши данные с полученными ими результатами -8.28 эВ для кристалла и -6.99 эВ для клетки, можно сделать вывод о том, что неопределенность в величинах энергии сцепления, зависящая от выбора метода или базиса, составляет 1 - 2 эВ. Визуализация результатов расчетов (процесс оптимизации, колебания атомов) производились с помощью программы “ChemCraft”.

Результаты

С помощью программы “Gaussian-98” были оптимизированы структуры и рассчитаны электронные и энергетические свойства трех ФПК: $(\text{SiC})_{12}$ с комбинацией шестиугольников и четырехугольников на гранях клеток (6-4) и два варианта $(\text{SiC})_{24}$ с комбинациями многоугольников (8-6-4) и (6-4). В геометрической оптимизации каждой клетки в качестве начальной формы задавался многогранник с правильными m - и n -угольниками, имеющими равные длины ребер $R(m,n)$ и представляющих собой длины связи между атомами кремния и углерода. Процедура завершалась достижением атомной конфигурации с наименьшей полной энергией. На рис. 1 изображены перечисленные оптимизированные формы, причем последняя клетка $(\text{SiC})_{24}$ (6-4), имеющая наибольшие искажения, в двух ракурсах.

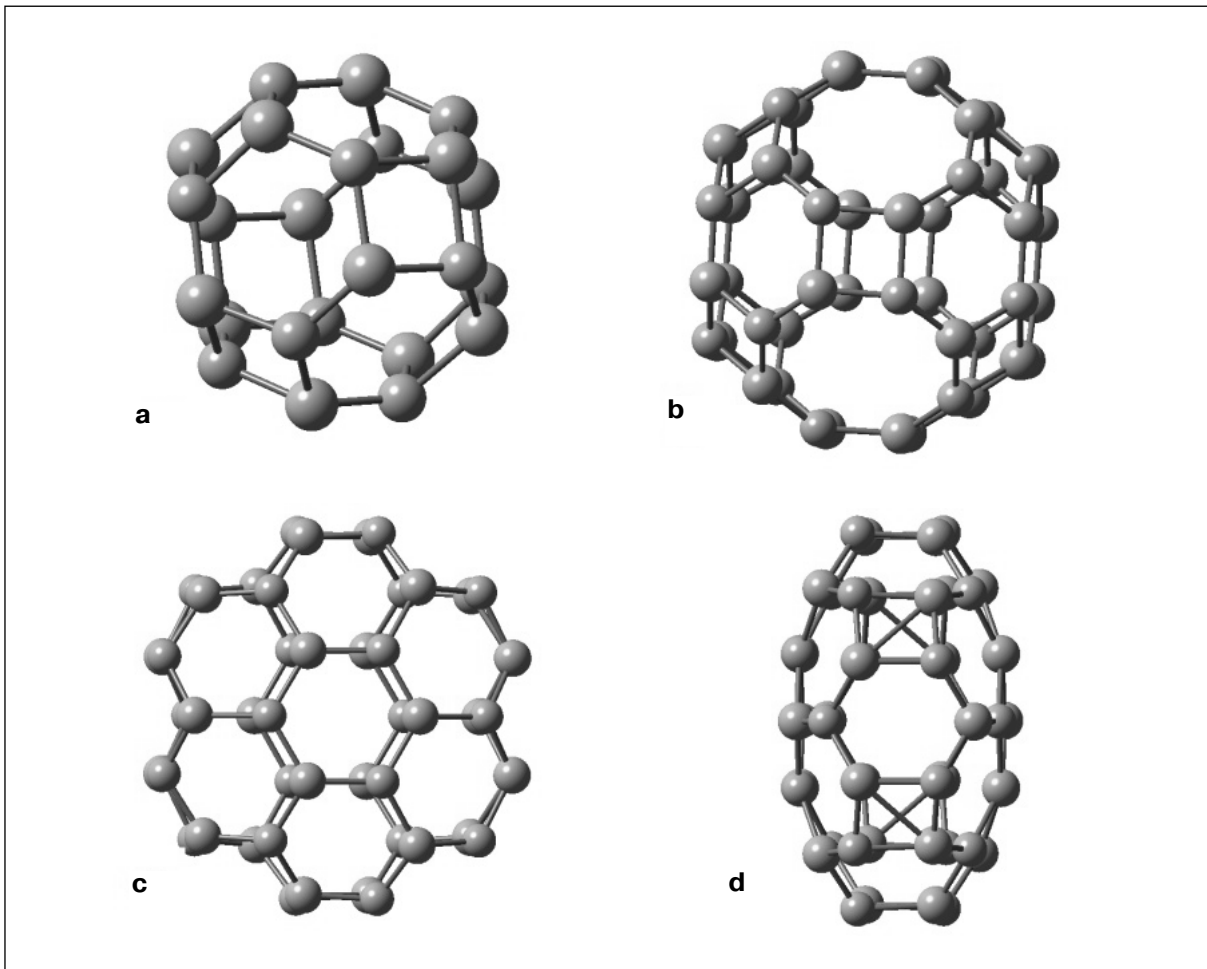
ФПК $(\text{SiC})_{12}$ (рис. 1а) представляет собой многогранник с 12-ю атомами кремния и 12-ю атомами углерода в вершинах. Многоугольники на поверхности имеют общие стороны: $R(6,6)$ и $R(6,4)$. В исходной идеальной структуре все стороны задавались длиной 0.19 нм, близкой к параметру длины связи в кристалле (0.1887 нм). Каждый атом имеет три связи с атомами другого сорта под углом 120° в плоскости. Как видно из табл. 1, в результате оптимизации длины связей становятся меньше, при этом стороны четырехугольников остаются равными, а шестиугольники искажаются: общая сторона двух шестиугольников $R(6,6)$ уменьшается и составляет 0,95 от $R(6,4)$ – границы шестиугольника и четырехугольника. Изменение длин ребер многоугольников сопровождается искажениями в углах, многоугольники перестают быть плоскими. Использование расширенного базиса 6-31G(d) дает несколько меньшее искажение (0.97). В табл. 1 для сравнения приведены также результаты наших расчетов в тех же приближениях фуллерена C_{24} и клетки $(\text{BN})_{12}$. В ФПК нитрида бора искажение сторон примерно такое же – 0.96; в углеродной клетке оно несколько больше: 0.92. Возникновение искажений в C_{24} обусловлено, главным образом, дополнительным воздействием на каждый атом со стороны атома в противоположном углу четырехугольника. В $(\text{BN})_{12}$ и, особенно в $(\text{SiC})_{12}$, определенную роль играет также и различие в массах компонентов. Во всех трех объектах в связях пар атомов участвуют 8 валентных электронов. Согласно расчетам, в C_{24} конфигурация валентных электронов из $\text{C}[2s^2 2p^2]$ трансформируется без переноса заряда примерно в $\text{C}[2s^{1,2} 2p^{2,8}]$. Эта конфигурация близка к идеальной $2s^1 2p^3$ для осуществления ковалентных sp^2 связей. В $(\text{SiC})_{12}$ происходит перенос электронного заряда ($\sim 0,5$ эл.) от атомов кремния к атомам углерода и конфигурация последних приблизительно имеет вид $\text{C}[2s^{1,4} 2p^{3,1}]$. Конфигурация валентных электронов атомов кремния из $\text{Si}[3s^2 3p^2]$ трансформируется приблизительно в $\text{Si}[3s^{1,3} 3p^{2,2}]$. В $(\text{BN})_{12}$ также имеет место перенос заряда ($\sim 0,4$ эл.) от атомов бора к атомам азота и атомные конфигурации валентных электронов $\text{B}[2s^2 2p^1]$ и $\text{N}[2s^2 2p^3]$ преобразуются в $\text{B}[2s^{0,8} 2p^{1,8}]$ и $\text{N}[2s^{1,6} 2p^{3,8}]$, соответственно. В $(\text{BN})_{12}$ и $(\text{SiC})_{12}$ максимум заряда межатомной связи смещен и это, вероятно, также способствует искажению шестиугольников в клетках.

ФПК $(\text{SiC})_{24}$ представлена в двух вариантах. Первый тип (I) (рис.1б) представляет собой многогранник, поверхность которого состоит из набора трех типов плоских многоугольников (4-6-8), причем, можно выделить три вида общих сторон $R(6,8)$, $R(4,8)$ $R(6,4)$. В таблице 1 приводятся перечисленные длины связей после оптимизации. И в этом случае можно отметить сравнительно небольшие искажения в плоских фигурах: четырехугольники имеют практически равные стороны, а искажения в сторонах восьмиугольников и шестиугольников составляет величину ~ 0.95 .

На рис. 1с и 1д изображен другой вариант ФПК $(\text{SiC})_{24}$ (II) с комбинацией многоугольников (6-4). Оптимизированная форма значительно отличается от исходной шарообразной и имеет форму шайбы с выпуклыми «нижней» и «верхней» поверхностями, каждая из которых содержит по семь шестиугольников (рис. 1с). Центральный шести-

Таблица 1. Величины сторон соприкасающихся многоугольников $R(m,n)$, энергии сцепления E_c , ширины запрещенных зон ΔE_g , перенос заряда Δq в оптимизированных формах ФПК

ФПК	$R(6,4)$, нм	$R(6,6)$ / $R(6,4)$	$R(4,8)$ / $R(6,4)$	$R(6,8)$ / $R(6,4)$	$E_c/atom$, эВ	ΔE_g , эВ	Δq , эл.
$(SiC)_{12}$	0.1844	0,950			-7,922	2,136	0.57
	0.1835 ^a	0.968 ^a			-6,281 ^a	3,231 ^a	0.45 ^a
	0.186 ^b	0.957 ^b			-6.99 ^b	2.00 ^b	
$(BN)_{12}$	0.1510	0,958			-8,441	6,218	0.45
C_{24}	0.1521	0,918			-9,253	3,029	0.00
	0.1492 ^a	0,922 ^a			-8,139 ^a	2,521 ^a	
$(SiC)_{24}(I)$ (8-6-4)	0.1825		1,0016	0,9528	-8,136	2,019	0.60
	0.1840 ^a		0,9836 ^a	0,9554 ^a	-6,482 ^a	3,410 ^a	0.49 ^a
$(SiC)_{24}(II)$ (6-4)	0.1782				-8,145	1,870	0.59
	0.1844						
3C-SiC - кристалл					-8.28 ^b	1.651 ^b	

^a Базаис 6-31G(d)^b DFT (Kohn-Sham) [7]Рис. 1. Фуллереноподобные формы SiC: а) $(SiC)_{12}$ – комбинация многоугольников (6-4); б) $(SiC)_{24}(I)$ – комбинация многоугольников (8-6-4); в) $(SiC)_{24}(II)$ – комбинация многоугольников (6-4), вид «анфас»; д) $(SiC)_{24}(II)$ – вид «в профиль».

угольник имеет одинаковые стороны 0.1824 нм; к нему примыкают шесть шестиугольников со сторонами разной длины (0.1824 нм, 0.1857 нм, 0.1776 нм, 0.1762 нм, 0.1775 нм и 0.1811 нм). «Ребро» шайбы (рис. 1d) состоит из шести четырехугольников, стороны которых равны 0.1844 нм и 0.1782 (т. е. искажение ~ 0.966) и шести деформированных шестиугольников со сторонами 0.1844 нм и 0.1776 нм (искажение ~ 0.963).

Величина энергии сцепления E_c вычислялась как разность полной энергии ФПК и суммы полных энергий всех атомов, рассчитанных с помощью программы “Gaussian-98”

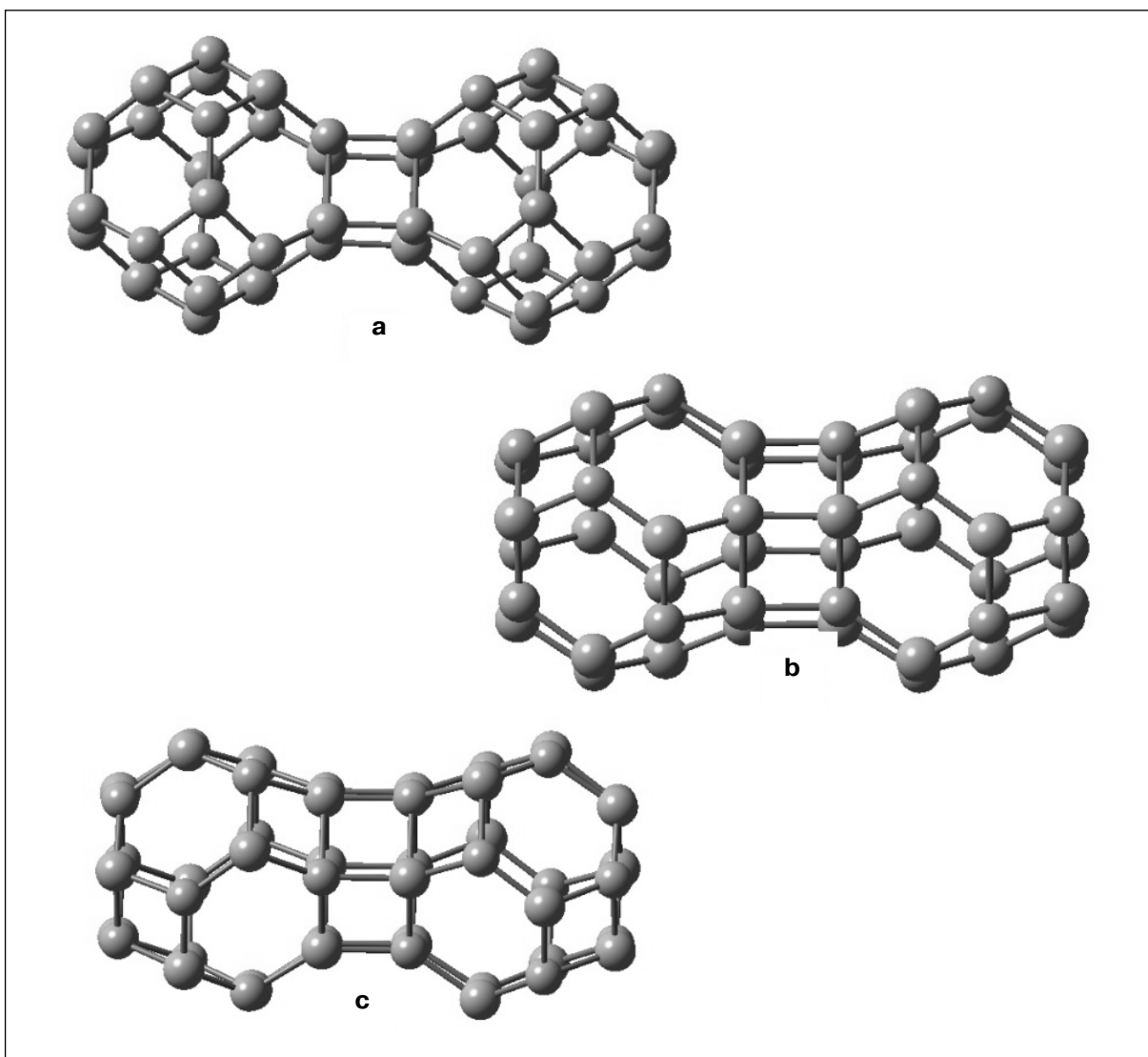


Рис. 2. Димеры на основе ФПК (SiC)₁₂: (I) – контакт (4-4); (II) – контакт (6-6), параллельный перенос; (III) – контакт (6-6), зеркальное отражение.

с использованием тех же приближений. В таблице 1 приведены значения E_c на атом. Если рассматривать величины энергии сцепления как критерий устойчивости ФПК, как это сделано в [7], то наиболее стабильным является C₂₄, затем (BN)₁₂. Все ФПК (SiC)_n имеют более высокие значения E_c , причем, обе формы (SiC)₂₄ имеют близкие значения энергии и более низкие, чем (SiC)₁₂.

В таблице 1 приводятся также ширины запрещенных зон ΔE_g в рассматриваемых структурах. Наиболее широкой зоной обладает (BN)₁₂ – более 6 эВ. В два раза меньшая полоса в спектре фуллерена C₂₄. Все ФПК (SiC)_n имеют значения ширин вблизи 2 эВ. Примерно такую же величину получили в [7]. Использование расширенного базиса дает несколько большие величины для (SiC)_n, но меньшие для C₂₄. Как следует из [7], расчетная ширина ΔE_g для кристалла 3C-SiC меньше, чем в ФПК (SiC)_n.

На рис. 2 и 3 изображены оптимизированные димеры, образованные из двух ФПК (SiC)₁₂, изображенных на рис. 1а, и двух ФПК (SiC)₂₄ (рис. 1б). В первом случае мы рассмотрели три варианта «стыковок» ФПК: (I) соединение по квадратным граням (рис. 2а), (II) по шестиугольным граням (рис. 2б), причем, 2-я ФПК в димере получена трансляцией первой и (III) по шестиугольным граням (рис. 2с), но 2-я ФПК получена из 1-й зеркальным отражением (по типу атомов). В качестве исходной модели задавалась

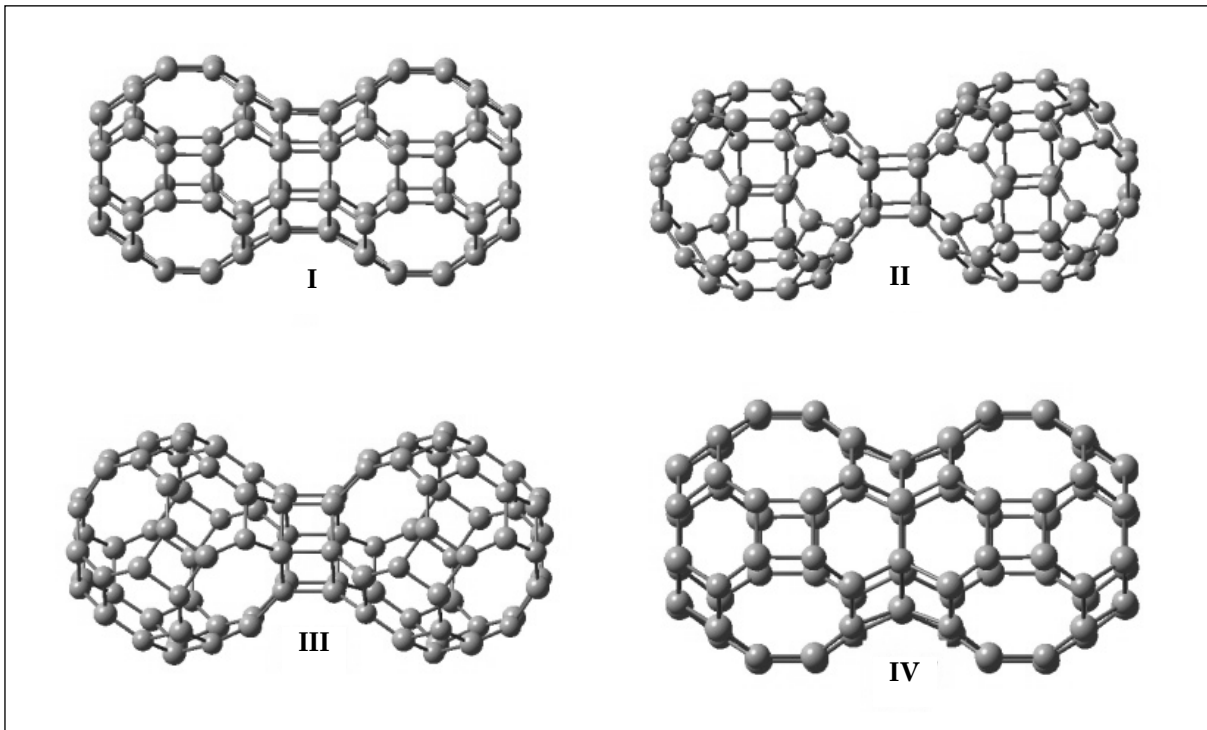


Рис. 3. Димеры на основе ФПК типа 8-6-4 ($(\text{SiC})_{24}$): (I) – контакт (8-8); (II) – контакт (4-4); (III) – контакт (6-6); (IV) – общая грань (8-8)

«гантель» идеальной формы, то есть все связи Si-C (в том числе и «мостик») полагались равным 0.19 нм. Для конструирования димеров на основе ФПК ($(\text{SiC})_{24}$) был выбран кластер типа 8-6-4 (рис. 1b). «Стыковка» осуществлялась с исходного расстояния одинакового для всех связей 0.19 нм тремя способами: (I) восьмиугольными гранями (рис. 3a), (II) четырехугольными гранями (рис. 3b) и (III) шестиугольными гранями (рис. 3c). Кроме того, был рассмотрен случай (IV) когда две ФПК имели общую восьмиугольную грань (рис. 3d).

Результаты полной геометрической оптимизации димеров приведены в табл. 2. Геометрические размеры фигур в оптимизированных димерах несколько отличаются от соответствующих размеров в ФПК. Однако, практически во всех вариантах расстояние между ФПК близко к 0.192 нм. Главный вопрос – стабильность димеров. Как видно из табл. 2, все димеры имеют энергии сцепления более низкие, чем отдельные ФПК и с этой точки зрения они энергетически более выгодны и, в целом, обладают большей устойчивостью. Поскольку вопрос энергетической выгоды образования связей между двумя ФПК и устойчивости димера связаны, нами сделана оценка величины энергии образования димера E_f , которая определялась как разность полной энергии димера и удвоенного значения полной энергии оптимизированной ФПК. Величину E_f можно также рассматривать и как энергию связи двух ФПК в димере. Из данных табл. 2 видно, что образование димеров из двух ФПК энергетически выгодно. Величины E_f для разных типов контакта отличаются довольно существенно. Димеры с контактом (4-4) обладают наименьшей абсолютной величиной энергии E_f среди остальных типов контакта. Сравнивая величины E_f , можно утверждать, что наименее устойчивым является димер $(\text{SiC})_{24} - (\text{SiC})_{24}$ (II) с контактом (4-4), а наиболее прочные связи в димере $(\text{SiC})_{12} - (\text{SiC})_{12}$ (II), в котором контакт осуществляется по шестиугольным граням. Если брать в качестве критерия стабильности величину энергии сцепления на атом, как это сделано в [7], то все димеры $(\text{SiC})_{24} - (\text{SiC})_{24}$ стабильнее, чем $(\text{SiC})_{12} - (\text{SiC})_{12}$, а среди них наиболее устойчивым является контакт (I) по восьмиугольным граням. На наш взгляд, величина E_f

Таблица 2. Величины длин связи между клетками R_b и на гранях контакта R_c , энергии сцепления E_c , энергии связи двух ФПК E_f , ширины запрещенных зон ΔE_g в оптимизированных димерах и НП

Тип димера, НП	Тип контакта	R_b , нм	R_c , нм	$E_c/atom$, эВ	E_f , эВ	ΔE_g , эВ
$(SiC)_{12} - (SiC)_{12}$ (I)	4-4	0.1919	0.195 0.195	-8,0835	-7,736	1,589
$(SiC)_{12} - (SiC)_{12}$ (II)	6-6 (перенос)	0.1915	0.195 0.189	-8,1806	-12,399	2,094
$(SiC)_{12} - (SiC)_{12}$ (III)	6-6 (отражение)	0.1919	0.194 0.189	-8,1791	-12,326	2,102
$(SiC)_{24} - (SiC)_{24}$ (I)	8-8	0.1924	0.1922 0.1883	-8,2622	-12,0986	1,943
$(SiC)_{24} - (SiC)_{24}$ (II)	4-4	0.1949	0.1949 0.1926	-8,2038	-6,4895	2,027
$(SiC)_{24} - (SiC)_{24}$ (III)	6-6	0.1926	0.1949 0.1883	-8,2548	-11,3839	2,198
$(SiC)_{24} - (SiC)_{24}$ (IV)	8 (общая)	0.0	0.1907 0.1976	-8,2416		1,887
$4(SiC)_{12}$ (I)	6-6	0.1913	0.1892 0.1946	-8,2935	-11,880	2,025
$4(SiC)_{12}$ (II)	4-4	0.1925	0.1965 0.1965	-8,1545	-7,4302	1,441

более адекватно характеризует устойчивость димера с точки зрения прочности связи двух ФПК. Действительно, стабильность димера обусловлена, главным образом, устойчивостью связей между двумя ФПК. Можно оценить энергию отдельной межатомной связи Si-C между двумя ФПК, разделив энергию на количество связей между ФПК. Для димеров $(SiC)_{12} - (SiC)_{12}$ типа (4-4) и типа (6-6) она равняется -1,934 эВ и -2,066 эВ, соответственно. Для того, чтобы оценить энергию связи между отдельными атомами Si и C, принадлежащими ФПК, можно разность полных энергий ФПК и всех атомов поделить на количество связей Si-C в ФПК. Для ФПК $(SiC)_{12}$ такая оценка дает величину -5,281 эВ, то есть, примерно в 2.5 раза больше, чем между атомами Si-C «мостика», но меньше суммарной связи между ФПК в димере. Кроме того, следует заметить, что длина связи в ФПК составляет 0.175 – 0.184 нм, в то время, как между ФПК в димере она близка к величине 0.192 нм. Образование «мостика» между двумя ФПК преобразует связи пограничных атомов: теперь у этих атомов становится 4 связи. Но при этом одна из связей на пограничной грани сильно ослабевает. Так для димера $(SiC)_{12} - (SiC)_{12}$ (6-6) одна из сторон пограничного шестиугольника увеличивается до 0.195 нм, то есть практически разрывается. Такая же картина наблюдается и для димеров $(SiC)_{24} - (SiC)_{24}$ (табл. 2). Для того, чтобы димер образовался из двух «свободных» ФПК, необходимо, чтобы они находились достаточно близко друг к другу. Как указывалось выше, начальное, одинаковое для всех, межатомное расстояние 0.19 нм оказалось достаточным для успешного образования димеров при проведении оптимизации. Попытка провести оптимизацию при начальной длине 0.20 нм между ФПК (4-4) не привела к успеху: «стыковка» ФПК не произошла и величина E_f оказалась близкой к нулю. По-видимому, при сближении ФПК для образования димера необходимо преодолеть определенный энергетический барьер для перестройки связей.

Отметим также, что по оценке величин энергии сцепления на атом, фуллерен C_{24} оказывается наиболее устойчивым образованием и в сравнении с рассматриваемыми димерами. Кроме того, все рассчитанные структуры на основе SiC имеют более высокие величины $E_c/atom$ по сравнению с ФПК $(BN)_{12}$. Различие в энергиях составляет ~ 0.18 - 0.20 эВ. Проведенные нами расчеты димера на основе C_{24} показали, что его величина энергии связи E_f практически равна нулю, то есть фуллерены не образуют димер. Аналогичный расчет для димера $(BN)_{12} - (BN)_{12}$ (контакт 4-4) дал величину $E_f = -4,897$ эВ, то есть структура менее устойчива чем аналогичная на основе SiC. Таким образом, связи C-C в фуллерене C_{24} настолько сбалансированы и крепки, что образование межфуллеренных связей энергетически невыгодно. В ФПК $(BN)_{12}$ связи B-N несколько слабее, поэтому появляется возможность образования димера, но возникшие связи «мостика» все же слабее, чем в димерах на основе SiC.

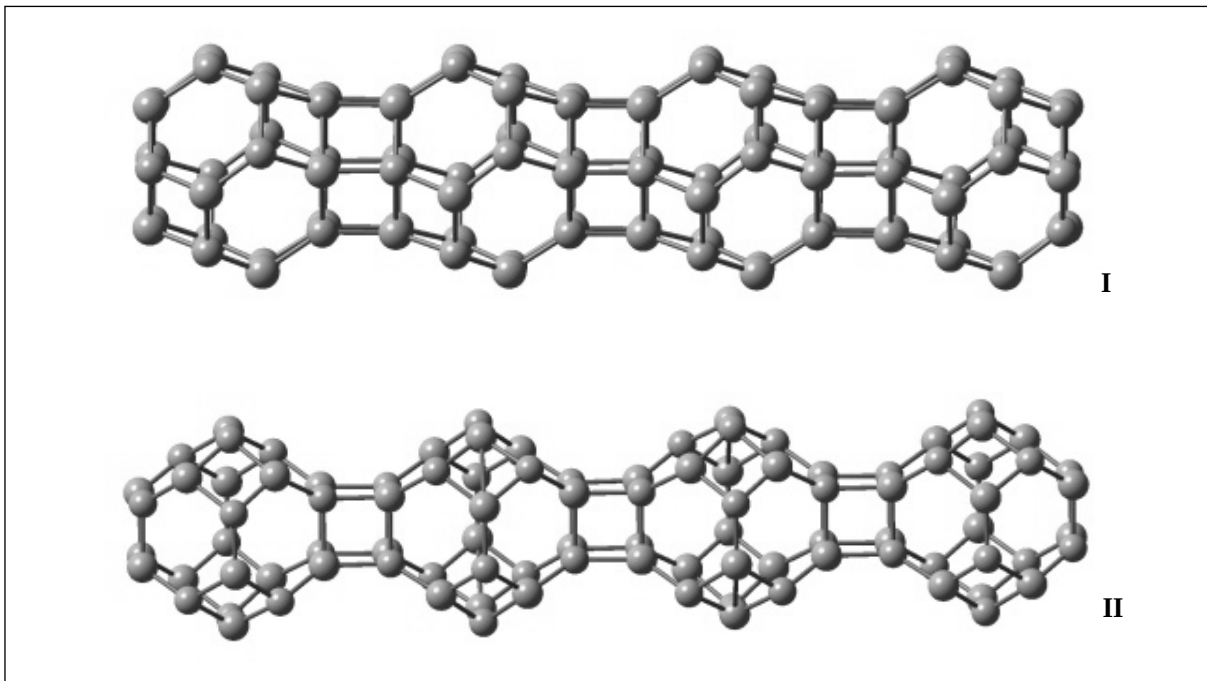


Рис. 4. Нанопровод из четырех ФПК $(\text{SiC})_{12}$ типа (6-4): (I) – контакт между ФПК (6-6) и (II) – контакт между ФПК (4-4).

Из таблиц 1 и 2 видно, что различие в формах SiC не выявляет какой-либо тенденции в изменении величины полупроводниковой щели. Она колеблется в пределах от 1.6 до 2.2 эВ.

На рис. 4 изображены два фрагмента нанопровода, состоящих из четырех ФПК с комбинацией граней (4-6). В варианте (I) контакт между двумя ФПК осуществляется посредством граней (6-6), а в варианте (II) – посредством граней (4-4). Из таблицы 2 видно, что, как и в случае димеров, энергии сцепления на атом в оптимизированных НП ниже соответствующих характеристик для отдельных ФПК. Энергия связи между двумя ФПК E_f определялась как разность полной энергии НП и полных энергий «свободных» оптимизированных ФПК, деленная на 3. Рассчитанные значения энергии E_f подтверждают энергетическую выгодность образования НП. Энергии однотипных связей E_f в НП и в димерах имеют близкие значения и отличаются примерно на 0.3 эВ. Эти различия обусловлены, скорее всего, тем, что величина E_f в НП, приведенная в табл. 2, отражает энергию связи ФПК в среднем. Однако, она, по-видимому, имеет разные значения для связи двух крайних ФПК и двух центральных ФПК, так как они находятся на несколько различных расстояниях (различия составляют примерно 0.0005 нм). Отметим также, что длины связей граничного многоугольника ФПК при образовании димера или НП увеличиваются от 0.1844 нм (в «свободной» ФПК, табл. 1) до 0.1965 нм в $4(\text{SiC})_{12}$ (II). Стороны граничного четырехугольника в этом НП равны и близки к соответствующим размерам 0.195 нм в димере $(\text{SiC})_{12}$ - $(\text{SiC})_{12}$ (I), то есть расстояния между граничными атомами заметно увеличиваются в силу образования новых связей между ФПК. В случае контакта ФПК типа (6-6) в граничных шестиугольниках также увеличивается межатомное расстояние по сравнению со «свободной» ФПК, но, как видно из табл. 3, несколько меньше, чем при контакте (4-4). Искажение сторон шестиугольника составляет примерно 0.97. Таким образом, при образовании димера и НП энергетически выгодно появление межфуллеренных связей за счет ослабления пограничных межатомных связей в ФПК. Этот вывод подтверждают оценки величин $E_{с/атом}$ и E_f .

На рис. 5 изображены кривые плотности состояний $N(E)$ для димеров и НП на основе ФПК SiC. Отметим, что кривые $N(E)$ для всех объектов имеют подобную форму и различаются только в деталях. Порядок уровней электронов атомов, формирующих валентную полосу имеет следующий вид [10]: $C[2s^2] - Si[3s^2] - C[2p^2] - Si[3p^2]$. Соответственно, в кривых $N(E)$ низкоэнергетические состояния 2s- состояния углерода занимают область примерно от -19 до -13 эВ. Минимум в области -7 эВ отделяет большую часть 3s- состояний кремния от 2p- состояний углерода. Отсутствие щели между этими состояниями свидетельствуют об sp гибридизации. В этой полосе присутствуют также и состояния 3p- электронов кремния. Они занимают полосу в высокоэнергетической области спектра от минимума, разделяющих два наибольших пика (приблизительно -4.5 эВ), до края валентной полосы. В димерах $(SiC)_{12} - (SiC)_{12}$ контакт (6-6) проявляется в кривых $N(E)$ (рис. 5b) наличием большего перекрытия s- и p- состояний, чем это имеет место для димера с контактом (4-4) (рис. 5a). В нем $N(E)$ имеет более рельефную структуру вблизи края валентной полосы, что свидетельствует о менее прочной связи.

Подобная картина имеет место и при сравнении кривых плотности состояний димеров $(SiC)_{24} - (SiC)_{24}$. И здесь, в случае контакта (4-4) (рис. 5c) 3p- состояния кремния имеют более рельефную структуру, чем в димере с контактом (6-6) (рис. 5d). Область sp гибридизации становится более диффузной в димерах с контактом (8-8) (рис. 5e) и в димере с общей восьмиугольной гранью (рис. 5f). Сказанное выше относится и к НП с контактом (4-4) (рис. 5g) и (6-6) (рис. 5h).

Из рис. 5 и табл. 2-3 видно, что связи (4-4) и (6-6) в димерах и НП на основе ФПК $(SiC)_{12}$ по-разному проявляются в ширинах запрещенных зон: для первого типа связи величина ΔE_g меньше, чем для второго. В [7] отмечается подобная тенденция для НП, причем, указано, что для первого типа связи характерна полупроводниковая щель с непрямыми переходами, а для второго – с прямыми. В то же время для димеров на основе $(SiC)_{24}$ тип связи, как видно из табл. 2, не играет особой роли, для всех типов рассмотренных димеров $\Delta E_g \sim 2.0$ эВ.

Программный комплекс "Gaussian-98" позволяет рассчитывать частоты колебаний атомов и интенсивности инфракрасных спектров. На рис. 6 изображены ИК спектры ФПК $(SiC)_{12}$ (рис. 6a), $(SiC)_{24}$ (рис. 6b) и двух типов соединений димеров $(SiC)_{12}-(SiC)_{12}$: (4-4) (рис. 6c) и (6-6) (рис. 6d). Интенсивность ИК спектров, как известно, чувствительна к величине суммарного дипольного момента системы, который, в свою очередь, зависит от амплитуды колебаний атомов. Поэтому наличие острых пиков в ИК спектрах с высокой интенсивностью могут свидетельствовать о неустойчивости системы. С этой точки зрения ФПК $(SiC)_{12}$, обладает большой стабильностью, так как его ИК спектры (рис. 6a) содержат несколько максимумов с небольшой интенсивностью. ИК спектры ФПК $(SiC)_{24}$ (рис. 6b) имеют один пик с большой интенсивностью (~ 1000 ед.), приходящийся на трехкратно вырожденную частоту 1181 см^{-1} . Эта частота соответствует приближенно «вращательным» колебаниям атомов восьмиугольников с амплитудой $0.143 - 0.204 \text{ нм}$ при равновесном значении 0.1825 нм (табл. 1). В ИК спектре димера $(SiC)_{12}-(SiC)_{12}$ (4-4) (рис. 6c) имеется узкий пик с высокой интенсивностью ~ 2100 ед. Он приходится на частоту 1092.4 см^{-1} и соответствует колебаниям атомов «мостика», соединяющих два ФПК. Эти колебания происходят преимущественно в виде растягивания и сжатия «мостика». Расстояние между атомами изменяется приблизительно от 0.17 до 0.21 нм при равновесной длине связи 0.192 нм (табл. 2). Большая амплитуда колебаний атомов свидетельствует о возможных ослаблениях и даже разрывах связей. Подобные колебания атомов (и примерно с такой же амплитудой) имеют место и в димере $(SiC)_{12}-(SiC)_{12}$ (6-6). Однако в шести связях Si-C «мостика» атомы колеблются в противофазе и если в трех связях расстояния между атомами увеличиваются до критического, то в оставшихся трех они уменьшаются до минимального. Так что в целом связь между ФПК оказывается

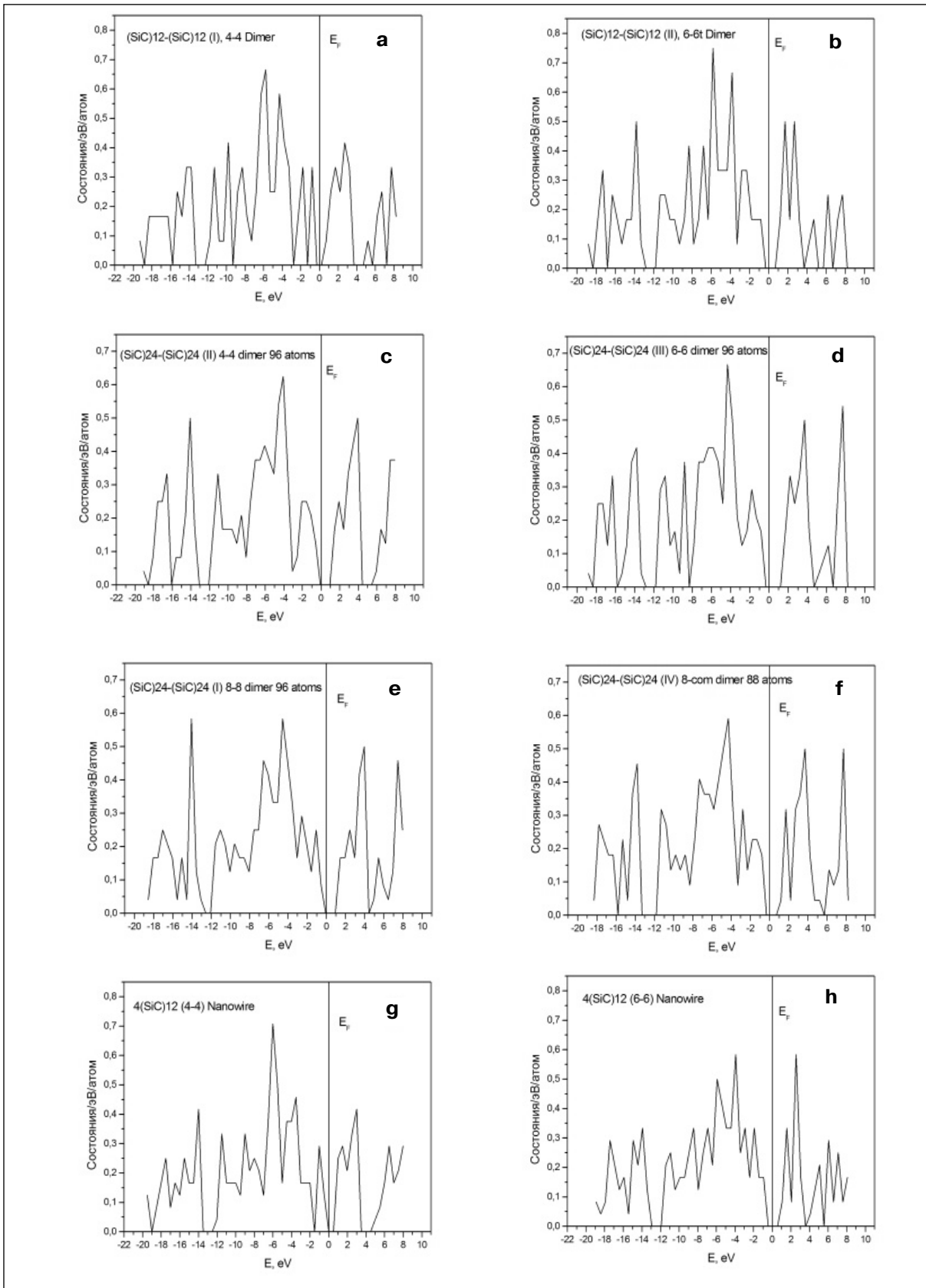


Рис. 5. Плотности электронных состояний в димерах и нанопроводах на основе ФПК SiC.
 а) димер (SiC)12-(SiC)12, соединение типа (4-4); б) димер (SiC)12-(SiC)12, соединение типа (6-6);
 в) димер (SiC)24-(SiC)24, соединение типа (4-4); д) димер (SiC)24-(SiC)24, соединение типа (6-6);
 е) димер (SiC)24-(SiC)24, соединение типа (8-8); ф) димер (SiC)24-(SiC)24, с общим восьмигранником;
 г) НП 4(SiC)12, соединение типа (4-4); х) НП 4(SiC)12, соединение типа (6-6);

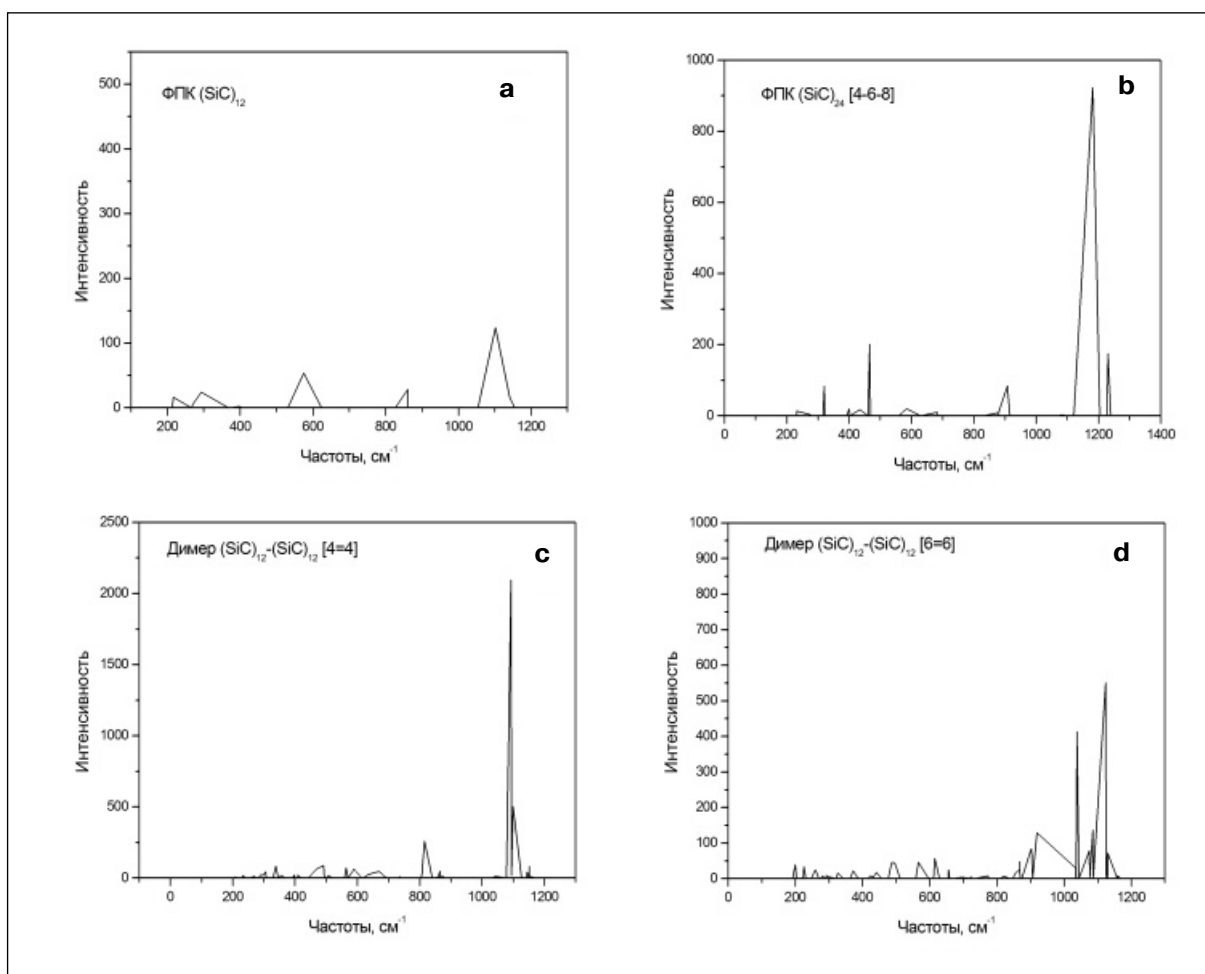


Рис. 6. Инфракрасные спектры ФПК и димеров на основе SiC а) ФПК (SiC)₁₂; б) ФПК (SiC)₂₄; в) Димер (SiC)₁₂-(SiC)₁₂ (4-4); д) Димер (SiC)₁₂-(SiC)₁₂ (6-6).

достаточно устойчивой. Эти колебания приводят к появлению в спектре ИК (рис. 4d) на частоте 1038.5 см⁻¹ пика с интенсивностью 414 ед., значительно меньшей, чем в случае димера со связью (4-4). Спектр ИК димера (6-6) содержит еще один значительный пик при частоте 1124.4 см⁻¹ с интенсивностью 551 ед. Он соответствует колебаниям атомов в шестиугольных гранях ФПК с изменением длины связи ~0.155-0.195 нм. Амплитуда этих колебаний меньше, чем в восьмиугольнике ФПК (SiC)₂₄.

Для сравнения мы провели расчет ИК спектров для C₂₄. Он показал наличие лишь двух небольших пиков интенсивностью ~ 30 ед. А в ИК спектре димера (BN)₁₂-(BN)₁₂ (4-4) имеется резкий пик с высокой интенсивностью ~ 4610 ед., соответствующий описанному выше растяжению и сжатию связей атомов «мостика». Это подтверждает высказанное ранее утверждение о слабой межфуллеренной связи в димере на основе (BN)₁₂.

Выводы

В рамках теории функционала электронной плотности проведены расчеты электронной структуры, полных энергий и ИК спектров колебаний атомов полностью оптимизированных фуллереноподобных клеток (SiC)₁₂ и двух типов (SiC)₂₄, а также димеров на их основе. Кроме того изучены свойства коротких нанопроводов на основе ФПК (SiC)₁₂, соединенных друг с другом гранями (4-4) и (6-6).

ФПК (SiC)₁₂ и (SiC)₂₄ стабильны, но обладают меньшей энергетической устойчивостью, чем фуллерен C₂₄ и фуллборид (BN)₁₂, которые, как известно, синтезированы и хорошо изучены.

Полностью оптимизированные атомные структуры указанных ФПК незначительно отличаются от идеальных с одинаковыми длинами связей Si-C. Искажения сторон многоугольников оптимизированных ФПК составляют ~ 0.95 . Исключение составляет ФПК (SiC)₂₄ с набором граней (6-4). Оптимизация приводит к структуре по форме напоминающую выпуклую шайбу.

Образование димеров (SiC)₁₂-(SiC)₁₂ энергетически выгодно при соединении типа (4-4) и типа (6-6). Расстояние между двумя ФПК ~ 0.192 нм. Оценки энергии связи двух ФПК свидетельствуют о том, что димер со связью типа (6-6) более устойчив.

Расчеты показывают, что энергетически выгодно также и образование димеров (SiC)₂₄-(SiC)₂₄ на основе ФПК с гранями типа (8-6-4). Среди трех типов соединения (8-8), (6-6) и (4-4) наименее прочным является связь (4-4), а наиболее устойчивой связь (8-8). Энергия сцепления на атом димера (8-8) ниже, чем димера с общей восьмиугольной гранью двух ФПК.

Образование нанопровода из четырех ФПК (SiC)₁₂ энергетически также выгодно. И в этом случае связь между ФПК типа (6-6) является более прочной, по сравнению с (4-4).

Если брать за критерий прочности связи ФПК в димере и НП величину энергии связи (разность полной энергии рассматриваемого объекта и суммы полных энергий ФПК), т.е. энергетическую выгодность образования объекта, то среди рассмотренных объектов наиболее устойчивым является димер (SiC)₁₂ - (SiC)₁₂ со связью (6-6), затем димер (SiC)₂₄ - (SiC)₂₄ со связью (8-8) и НП 4(SiC)₁₂ со связью (6-6).

Работа выполнена в рамках Международного российско-украинского проекта и поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (# 08-08-90411) и Президиума НАН Украины (# 0 26-08a).

Литература

1. Zhang Y., Suenaga K., Colliex C., Iijima S. // Coaxial Nanocable: Silicon Carbide and Silicon Oxide Sheated with Boron Nitride and Carbon. // Science. 1988, V. 281, p. 973-975.
2. Tang C.C., Bando Y., Sato T., and Kurashima K., Ding X.X., Gan Z.W., and Qi S.R. // SiC and its bicrystalline nanowires with uniform BN coatings. // Appl. Phys. Letters. 2002, V 80, № 24, P. 4641.
3. Sauling-Wenger K., Cornu D., Chassagneux F., Ferro G., Epicier T., Miele P. // Direct synthesis of b-SiC and h-BN coated b-SiC nanowires. // Solid State Communications. 2002, V. 124, P. 157-161.
4. Li Y., Dorozhkin P.S., Bando Y., Goldberg D. // Communication Controllable Modification of SiC Nanowires Encapsulated in BN Nanotubes. // Advanced Materials. 2005, V 17, Issue 5, P. 545-549.
5. Makeev M.A. and Srivastava D., Menon M. // Silicon carbide nanowires under external loads: An atomistic simulation study. // Phys. Rev. 2006, V. B74, P. 165303-1.
6. Wang R.X., Zhang D.J., Liu C.B. // Theoretical prediction of a novel inorganic fullerene-like family of silicon-carbon materials. // Chem. Phys. Lett. 2005, V. 411, Issues 4-6, P. 333-338.
7. Li J., Xia Y., Zhao M., Liu X., Song C., Li L., Li F., Huang B. // From a fullerene-like cage (SiC)₁₂ to novel silicon carbide nanowires: An *ab initio* study. // Chem. Phys. Lett. 2007, V. 442, P. 384-389.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A. // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
9. Karch K., Bechstedt F., Pavone P., Strauch D. // Pressure-dependent properties of SiC polytypes. // Phys. Rev. 1996, V. B53, N 20, P. 13400
10. Mann J. B. // Atomic Structure Calculations. II. Hartree-Fock Wavefunctions and Radial Expectations Values: Hydrogen to Lawrencium. // Los Alamos. 1968, 125 P.

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF GEOMETRY, STABILITY, ELECTRONIC STRUCTURE, AND VIBRATION SPECTRA OF THE SiC BASED FULLERENE-TYPE CAGES, DIMERS, AND NANOWIRES

A.A. Lisenko*, V.L. Bekenev*, N.N. Rozhenko*,
P.N. D'yachkov**, P.M. Silenko

* *Institute for Materials Science Problems, Ukraine National Academy of Science*
e-mail: anatoly_lisenko@ukr.net

** *Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Science Academy*
e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Received 20.11.2009

Using a quantum chemical Gaussian-98 program in the terms of electronic density functional theory, the SiC based fullerene-type cages (SiC)_n ($n = 12, 24$) having a geometry of the polyhedrons, the surfaces of which are formed by alternating tetragons and hexagons, the dimers of the cages with different types of contacts between the monomers, as well as the short nonowires forms by the cages are calculated. The geometries of clusters are optimized and the interatomic distances and angles are determined from energy minimum condition. The cohesive energies are determined as the differences of the total energies of the compounds and individual atoms of the systems. The calculated total densities of states show particularly that the forbidden gaps widths are equal to 1.6 - 2.2 eV. The vibration spectra are predicted and it is concluded using these data that the monomeric and oligomeric forms of silicon carbide are dynamically stable ones.