

Электронная структура, ИК- и рамановские спектры полупроводниковых кластеров C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$

© В.В. Покропивный, Л.И. Овсянникова

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

E-mail: avilon@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2006 г.
В окончательной редакции 16 мая 2006 г.)

Ab initio методом Хартри–Фока в базисе 6-31G рассчитаны оптимизированная конфигурация, электронная структура, перенос заряда, запрещенная щель, полная энергия, энергия когезии, карты электронной плотности, ИК- и рамановские спектры и соответствующие им моды собственных акустических колебаний кластеров C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$.

Работа выполнена в соответствии с Государственной целевой программой Ц2-02.

PACS: 73.22.-f, 78.30.Fs

1. Введение

Широкозонные полупроводники — основа высокочастотных низкошумящих микроволновых интегральных схем, перспективных опто-, микро-, электро-, механических систем, ультрафиолетовых лазеров, полевых эмиттеров и других приборов нового поколения. Согласно материаловедческой триаде, не только состав, но и новая структура, в частности наноструктура, придает новые свойства материалу. Атомные кластеры и фуллерены как строительные блоки новых наноструктурных материалов являются сейчас объектом интенсивных исследований с перспективой применения в будущих нанотехнологиях. Открытие фуллеренов стимулировало поиск их неуглеродных аналогов. Молекулярные кластеры входят в состав супрамолекулярных кристаллов, некоторых вирусов и бактерий. Металлические каталитические кластеры инкапсулируются в нанотрубках и образуются в различных нанотрибологических процессах. Углеродные кластеры C_n и их гидриды C_nH_x активно изучаются как возможные аккумуляторы водорода для водородной энергетики. Кластеры бора B_{11} , $B_{50}Me$ и др. являются строительными блоками многих боридов. Кластеры кремния Si_{12} , Si_{20} , Si_{24} , Si_{46} и др. входят в состав клатратов, а кластеры алюмосиликатов — в состав цеолитов. Кластеры $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, предсказанные в [1–3] и названные фулборенами [2,3], были впоследствии синтезированы методом лазерной абляции гексагонального h -BN и обнаружены методами пролетной масс-спектроскопии и HRTEM [4]. Недавно были синтезированы кластеры из SiC и из карбидов переходных металлов TiC, ZrC и др. [5]. Особый интерес представляют кластеры широкозонных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, в частности BN ($\Delta = 2.1$ – 4.6 eV), SiC ($\Delta = 2.2$ – 3.3 eV), ZnO ($\Delta = 3.35$ eV), GaN ($\Delta = 3.39$ eV). Назрела задача изучения свойств этих новых наноструктур.

Основными методами изучения электронных свойств атомных кластеров являются *ab initio* квантово-механические методы, в частности ограниченный/неограниченный метод Хартри–Фока (RHF/UHF), метод функционала электронной плотности (DFT), метод молекулярной динамики (TBMD) и др. Например, рассчитаны электронная структура и стабильность колец и кластеров углерода C_{2n} ($2 < n < 16$) [6], нитрида бора [1,7–9], кремния [10], германия [11], SiC [12–14], AlN, GaN, InP [15]. Следует отметить, что теоретические расчеты различаются точностью применяемых методов и программ, типом материалов и конфигурацией кластеров, а также постановкой задач.

Наряду с электронной структурой большой интерес представляют колебательные спектры кластеров, определяющие электрон-фононное взаимодействие, их сверхпроводящие и другие свойства. Эти расчеты только начинаются [3,8,9].

Атомный кластер $X_{12}Y_{12}$ — усеченный октаэдр, состоящий из восьми гексагонов и шести квадратов — уникален тем, что он наименьший объемный кластер, не содержащий пентагонов и обеспечивающий тем самым чередование атомов X и Y. Кластер $X_{12}Y_{12}$ — наименьший объемный кластер, удовлетворяющий правилу изолированных квадратов (аналогу правила изолированных пентагонов для бикибола C_{60}), служащему критерием его стабильности. Каждый атом X окружен тремя атомами Y (и наоборот), все 36 связей типа X–Y обеспечивают возможность sp^2 -гибридизации. Отсутствие негибридизированных и поэтому менее сильных связей X–X и Y–Y обеспечивает возможность энергетической выгоды и, следовательно, стабильности и существования таких кластеров на основе полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{IV}$.

Можно предположить, что вслед за кластерами C_{24} и $B_{12}N_{12}$ будут синтезированы и другие кластеры $X_{12}^{III}Y_{12}^V$ и $X_{12}^{II}Y_{12}^{VI}$. Симметрия кластеров $X_{12}Y_{12}$ (T_h) позволяет построить из них пористые сверхрешетки ти-

па цеолитов, в частности простого кубического цеолита (ПКЦ- $X_{12}Y_{12}$), объемно центрированного цеолита (ОЦКЦ- $X_{12}Y_{12}$) и цеолита со структурой цинковой обманки (ЦОЦ- $X_{12}Y_{12}$) [2,3]. В работе [16] в сверхкритическом флюиде синтезирован ЦОЦ- $B_{12}N_{12}$, названный гипералмазным фулборенитом (ГАФ- $B_{12}N_{12}$), который, согласно расчетам, имеет объемный модуль $B_0 = 658$ ГПа [17]. Наличие гетерополярной связи в молекуле $X_{12}Y_{12}$ может приводить к появлению пьезоэлектрических свойств (особенно в ZnO и GaN). Можно ожидать появления уникального сочетания электрических, оптических и механических свойств у таких цеолитов. Поэтому изучение кластеров $X_{12}Y_{12}$ и решеток из них представляет перспективное направление физики твердого тела, полупроводников и цеолитов.

Цель настоящей работы — *ab initio* методом рассчитать электронную структуру, ИК- и рамановские спектры кластера $X_{12}Y_{12}$ для некоторых основных полупроводниковых соединений.

2. Методика расчета

Для расчета выбран ограниченный по спине (для систем с закрытыми оболочками) метод Хартри–Фока (RHF) с набором базисных функций 6-31G. Как показали предварительные тестовые расчеты, этот метод, с одной стороны, является в несколько раз более точным, чем полумпирические методы, в частности MNDO, а с другой — требует в несколько раз меньших затрат по времени счета, чем DFT, точность которого только на несколько процентов выше.

Расчету спектров предшествует поиск равновесной конфигурации в режиме opt. Оптимизация конфигурации проводится методом градиентного спуска. В расчете кластера $B_{12}N_{12}$, например, после восьми полных циклов уровень остаточных сил не превышал 0.000237300 а.е., а полная энергия понизилась до $E_{tot} = -950.562644601$ а.е.

Спектры ИК- и рамановского рассеяния рассчитываются в режиме freq.

Для фулборена $B_{12}N_{12}$ был проведен расчет рамановских и ИК-спектров с учетом точечной симметрии T_h . Расчет проводился с использованием программы GAMESS. Анализ спектров показал идентичность основных колебательных мод в спектрах, рассчитанных с учетом и без учета симметрии.

Расчеты проводились с использованием пакета программ GAUSSIAN98, визуализация — ChemCraft, графика — ORIGIN.

3. Результаты и анализ

Геометрическая конфигурация кластера $X_{12}Y_{12}$ и его диаграмма Шлегеля на примере фулборена $B_{12}N_{12}$ показаны на рис. 1. Для остальных кластеров структура

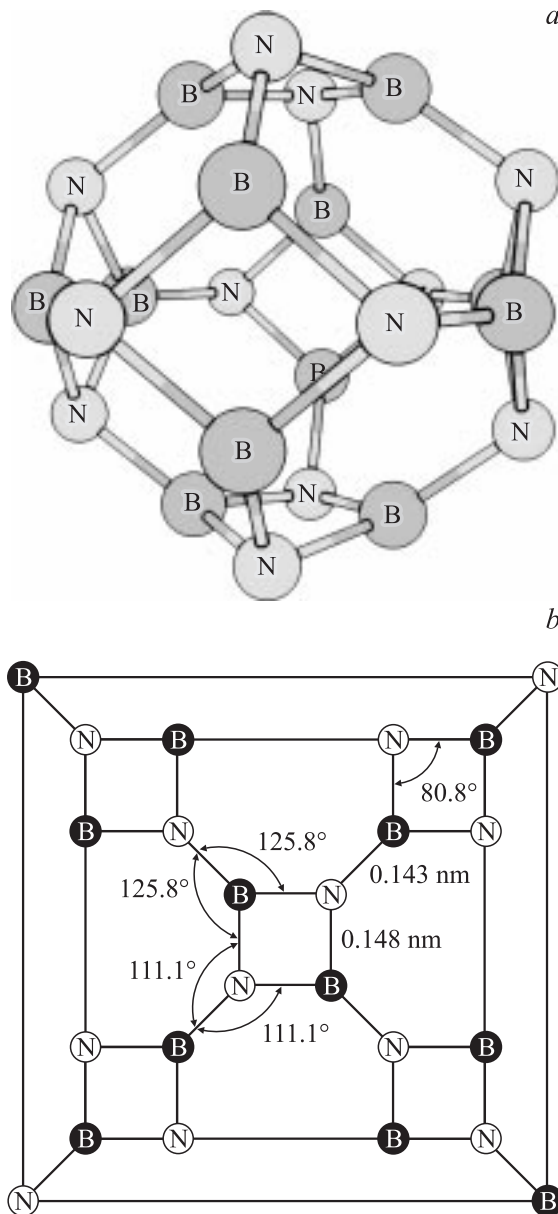


Рис. 1. Модель фулборена $B_{12}N_{12}$ (a) и диаграмм Шлегеля для фулборена $B_{12}N_{12}$ в равновесном состоянии (b).

молекулы и диаграмма Шлегеля идентичны, за исключением углов и длин связи, которые приведены в таблице.

Результаты расчета электронной структуры представлены в таблице и на рис. 2–4.

В результате оптимизации геометрии структура молекул слегка отклоняется от правильной геометрической конфигурации. Во всех кластерах, кроме углеродного C_{24} , возникают перенос заряда и ионная составляющая межатомной связи, которая приводит к гофрировке граней молекулы и отклонению длин связей и углов от правильных геометрических. Ионы Y^- смещаются наружу, а ионы X^+ уходят внутрь, образуя двойной электрический слой. Все кластеры остаются стабильными.

Расчетные характеристики кластеров $X_{12}Y_{12}$

Параметр	C_{24}	$B_{12}N_{12}$	$Si_{12}C_{12}$	$Zn_{12}O_{12}$	$Ga_{12}N_{12}$
Длина связи $X-Y$ между квадратом и гексагоном, nm	0.149	0.148	0.182	0.193	0.190
Длина связей $X-Y$ между гексагоном и гексагоном, nm	0.135	0.143	0.176	0.186	0.183
Углы между связями в квадрате, °	90	98 (B), 80.8 (N)	95.2 (Si), 83.8 (C)	92.3 (Zn), 87.3 (O)	92.9 (Ga), 86 (N)
Углы между связями в гексагоне, °	120	125.8 (B), 111.1 (N)	125.7 (Si), 112.5 (C)	124 (Zn), 115.5 (O)	126.3 (Ga), 112.3 (N)
Заряд ионов	0	0.683 (B), -0.683 (N)	0.734 (Si), -0.734 (C)	1.183 (Zn), -1.183 (O)	1.186 (Ga), -1.186 (N)
LUMO, eV	0.07048	3.35952	0.56872	0.90614	0.23538
HOMO, eV	-7.79089	-11.17626	-8.24124	-10.53108	-9.43664
Δ , eV	7.86137	14.53578	8.80996	11.43722	9.67201
Полная энергия молекулы U_{tot} , eV	-24707.61	-25866.134	-106695.072	-604886.576	-645149.655
Полная энергия изолированных атомов, eV	$U_C = -1022.8370$, $U_B = -667.2786$, $U_N = -1476.1030$, $U_{Si} = -7857.8290$, $U_{Zn} = -48367.770$, $U_O = -2031.5090$, $U_{Ga} = -52278.480$				
Энергия одной парной $X-Y$ -связи ϕ_{XY} , eV	-4.43137	-4.04333	-3.53019	-2.64617	-2.62724
Энергия когезии на атом $E_C^X = E_C^Y$, eV	-6.64705	-6.06500	-5.29528	-3.96925	-3.94086

Заметим, что кластер чистого бора B_{24} в результате оптимизации распался на отдельные атомы, а кластер инертного неона Ne_{24} изначально на первой же стадии распознавался программой как набор изолированных не взаимодействующих атомов в полном соответствии с его химической инертностью.

На рис. 2 показаны структура молекулярных орбиталей в диапазоне энергии от -1.5 до 1.0 а.е. и щель между наивысшей занятой (НОМО) и низшей незанятой (LUMO) молекулярными орбиталями.

Энергия когезии молекулы рассчитывалась как $E_C^M = U_{tot} - 12E_X - 12E_Y$, где E_X и E_Y — полные энергии изолированных атомов X и Y .

Энергия одной парной связи $X-Y$ в молекуле рассчитывалась как $\phi_{XY} = E_C^M / 36$, где 36 — число ребер-связей в молекуле.

Энергия связи на один атом в молекуле равна $E_C^X = E_C^Y = 3\phi_{XY}/2$. Она увеличивается в ряду $C_{24} \rightarrow B_{12}N_{12} \rightarrow Si_{12}C_{12} \rightarrow Zn_{12}O_{12} \rightarrow Ga_{12}N_{12}$. Максимальная энергия когезии у углеродного кластера, минимальная — у $Ga_{12}N_{12}$. Видно, что энергия когезии кластера $X_{12}Y_{12}$ уменьшается с увеличением разности номеров пары элементов в Периодической таблице.

Расчетное значение энергии когезии атома углерода в C_{24} близко к экспериментальному для графита (-7.4 eV), а энергия связи B-N в молекуле $B_{12}N_{12}$ — к экспериментальному (-4.00 eV) для h -BN [3].

Значения энергии когезии (см. таблицу) и запрещенной щели (см. таблицу и рис. 2) не коррелируют друг с другом, поэтому нельзя принимать последнюю в качестве критерия стабильности, как в чисто углеродных кластерах.

На рис. 3 и 4 представлены карты электронной плотности молекулярных орбиталей в плоскостях (рис. 3) и объеме (рис. 4). Их анализ показывает следующее.

Атомы углерода в C_{24} связаны сильными чисто ковалентными sp^2 -связями. Во всех других кластерах

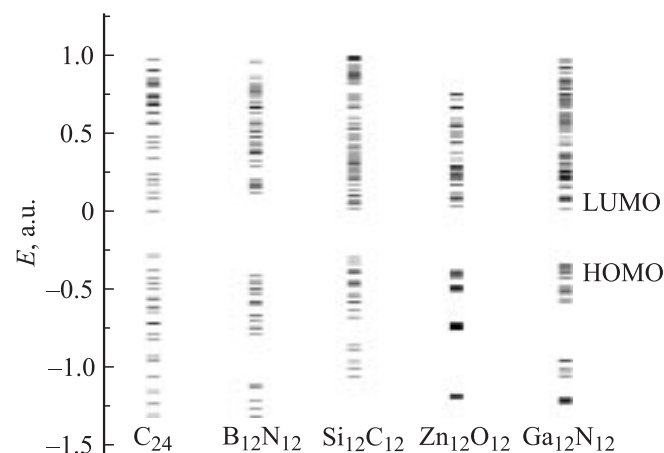


Рис. 2. Электронная структура молекулярных орбиталей кластеров $X_{12}Y_{12}$.

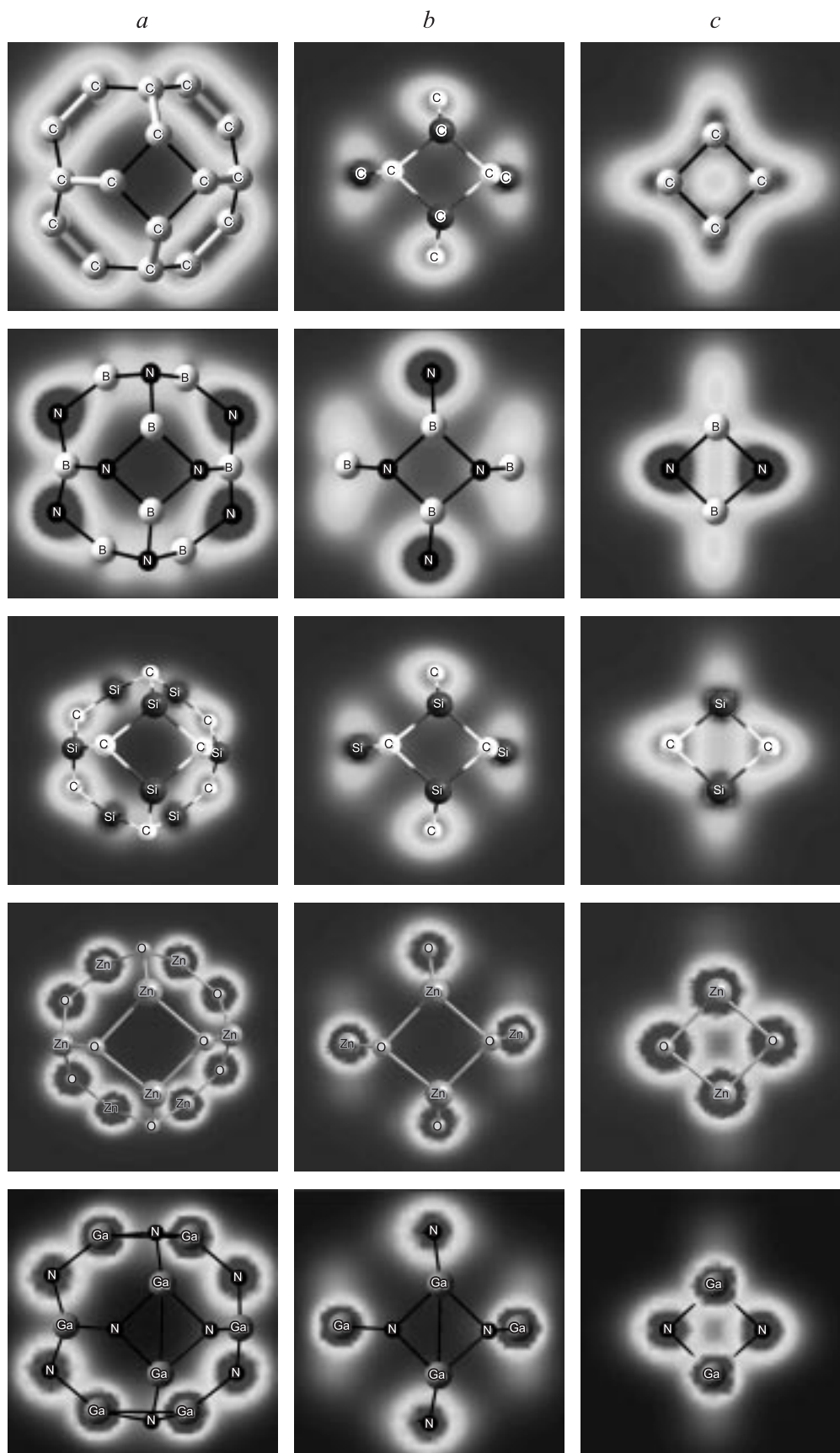


Рис. 3. Карты электронной плотности молекулярных орбиталей кластеров C_{24} (первый ряд), $B_{12}N_{12}$ (второй ряд), $Si_{12}C_{12}$ (третий ряд), $Zn_{12}O_{12}$ (четвертый ряд), $Ga_{12}N_{12}$ (пятый ряд) в плоскостях, проходящих через центр кластеров (столбец *a*), центры гексагонов (столбец *b*) и через квадратную грань (столбец *c*).

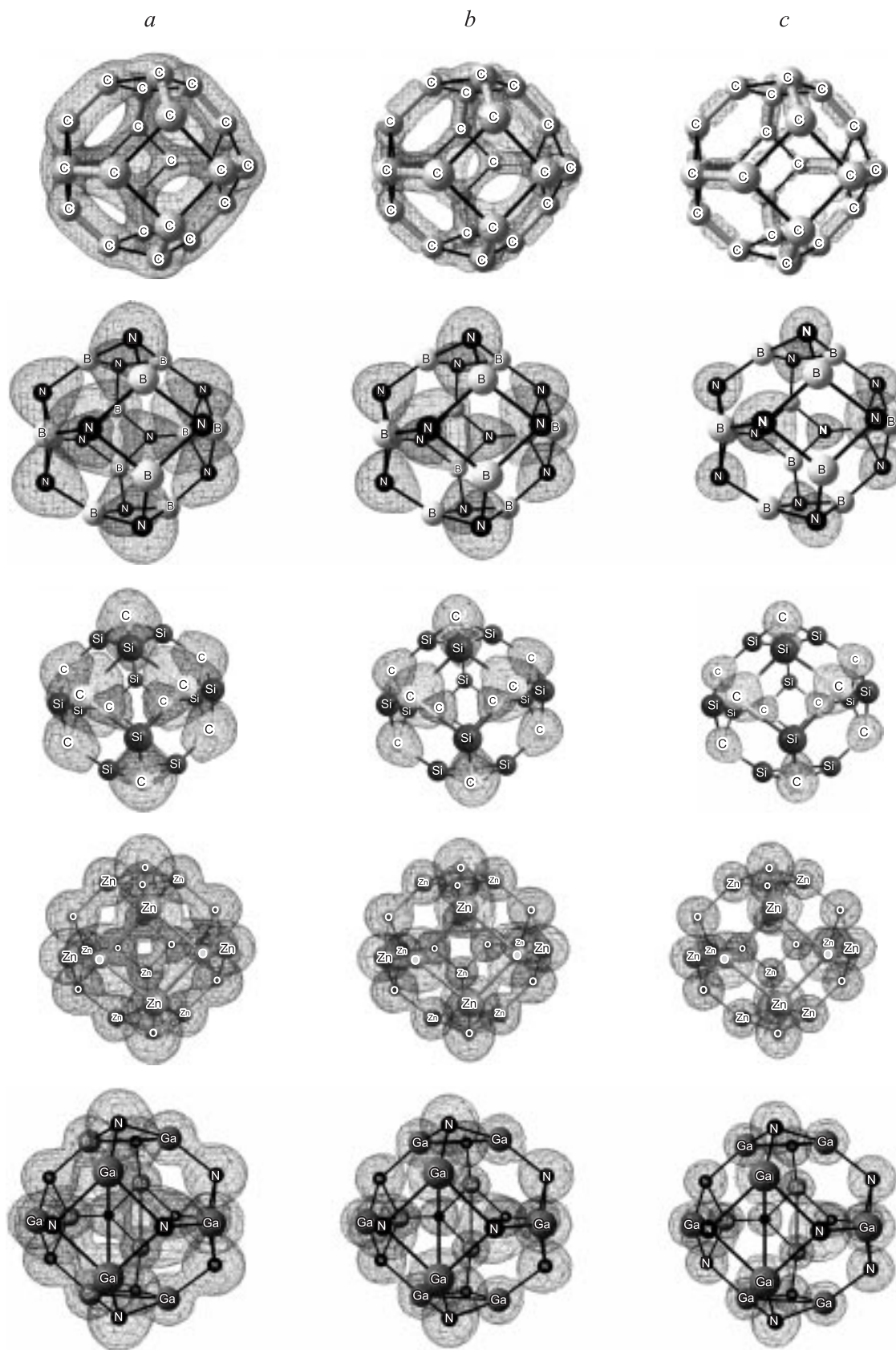


Рис. 4. Карты электронной плотности молекулярных орбиталей в виде контурных поверхностей одинаковой плотности, относительная величина которой приведена в скобках. 1 — C_{24} (столбец $a = 0.17$, столбец $b = 0.22$, столбец $c = 0.27$), 2 — $B_{12}N_{12}$ ($a = 0.12$, $b = 0.17$, $c = 0.27$), 3 — $Si_{12}C_{12}$ ($a = 0.08$, $b = 0.12$, $c = 0.17$), 4 — $Zn_{12}O_{12}$ ($a = 0.06$, $b = 0.09$, $c = 0.14$), 5 — $Ga_{12}N_{12}$ ($a = 0.08$, $b = 0.12$, $c = 0.17$).

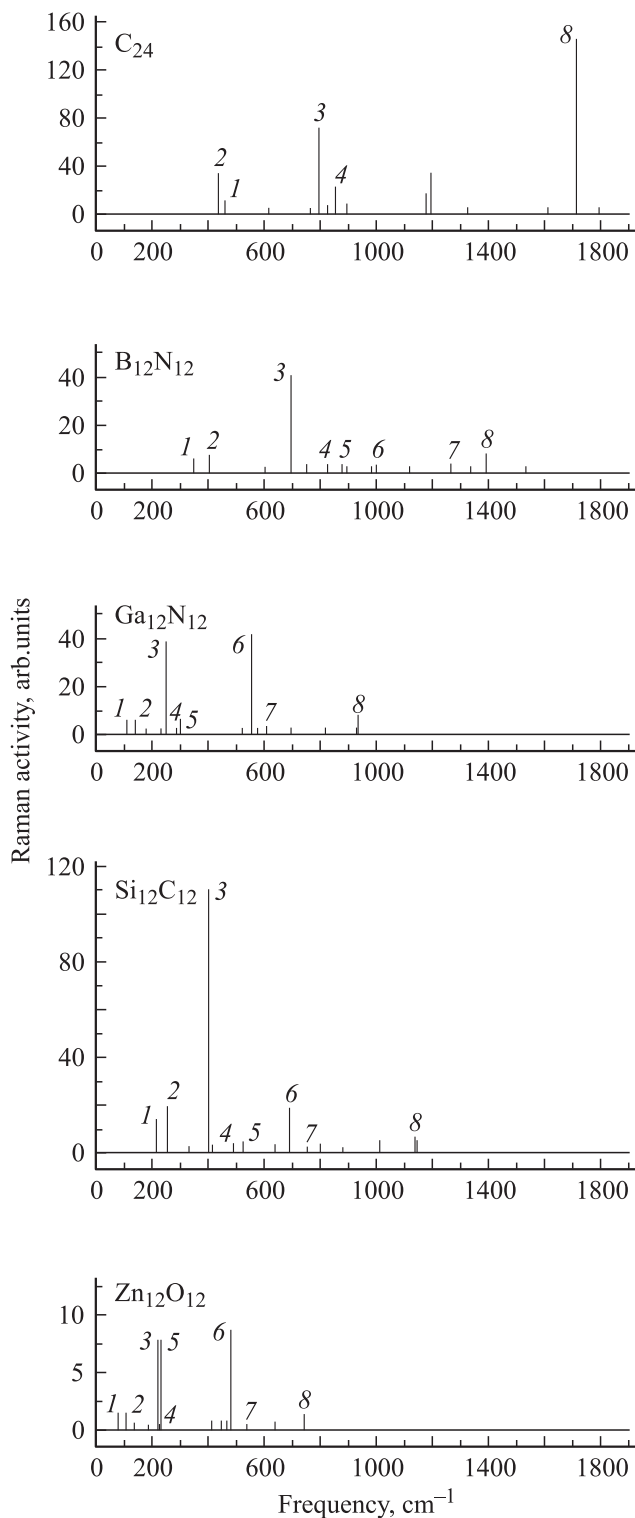


Рис. 5. Рамановский спектр C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$. 1–8 — моды колебаний (см. рис. 6).

происходит перераспределение электронов от X^+ к Y^- . Возникает гетерополярная связь между ионами $X^+ - Y^-$ (связывающие орбитали) и отталкивание ионов $X^+ - X^+$ и $Y^- - Y^-$ (разрыхляющие орбитали).

В кластерах $B_{12}N_{12}$ и $Si_{12}C_{12}$ заряды ионов меньше единицы, так что коллективизированные электроны смещаются в плоскости квадратных граней, образуя анизотропные „грушеподобные“ электронные облака (связующие орбитали) и ковалентно-ионные связи $X^+ - Y^-$.

В кластерах $Zn_{12}O_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$ заряды ионов больше единицы, форма облаков сферическая, относительно большая часть электронов локализована на ионах, поэтому связь между ними ионно-ковалентная с большой (примерно на половину) долей ионной составляющей.

На рис. 5–8 представлены результаты расчета рамановских и ИК-спектров (рис. 5 и 7) и наиболее

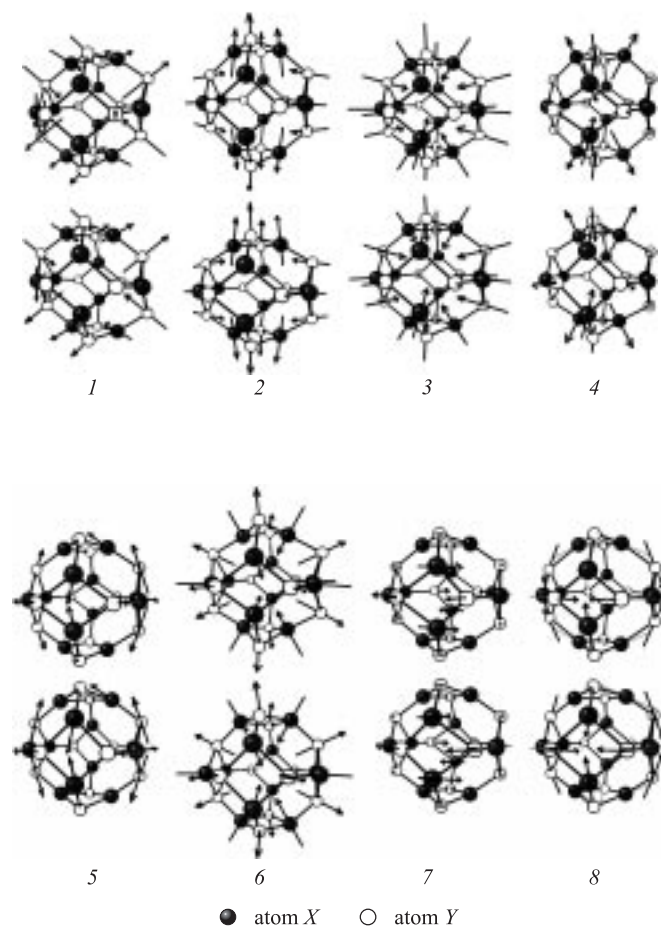


Рис. 6. Моды колебаний, активные в рамановском спектре: 1 — радиальная эллиптическая по оси C_3 (триплет), 2 — радиальная эллиптическая по оси C_4 (дублет), 3 — радиальная „дышащая“ (у C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$ колеблются все атомы, у $Ga_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$ колеблются атомы типа X), 4 — радиальные антифазные колебания (атомы типа X, лежащие диаметрально противоположно, смещаются в противофазе; „куперовская пара“, дублет), 5 — поверхностные антифазные колебания атомов типа Y, лежащих на квадратных гранях, и связанных с ними атомов типа X, 6 — радиальные „дышащие“ антифазные колебания подсистем атомов X и Y (у $Ga_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$ колеблются только атомы типа Y), 7 — вертикальные крутильные колебания вокруг оси C_4 (триплет), 8 — согласованное сжатие и растяжение отдельных связей (синглет).

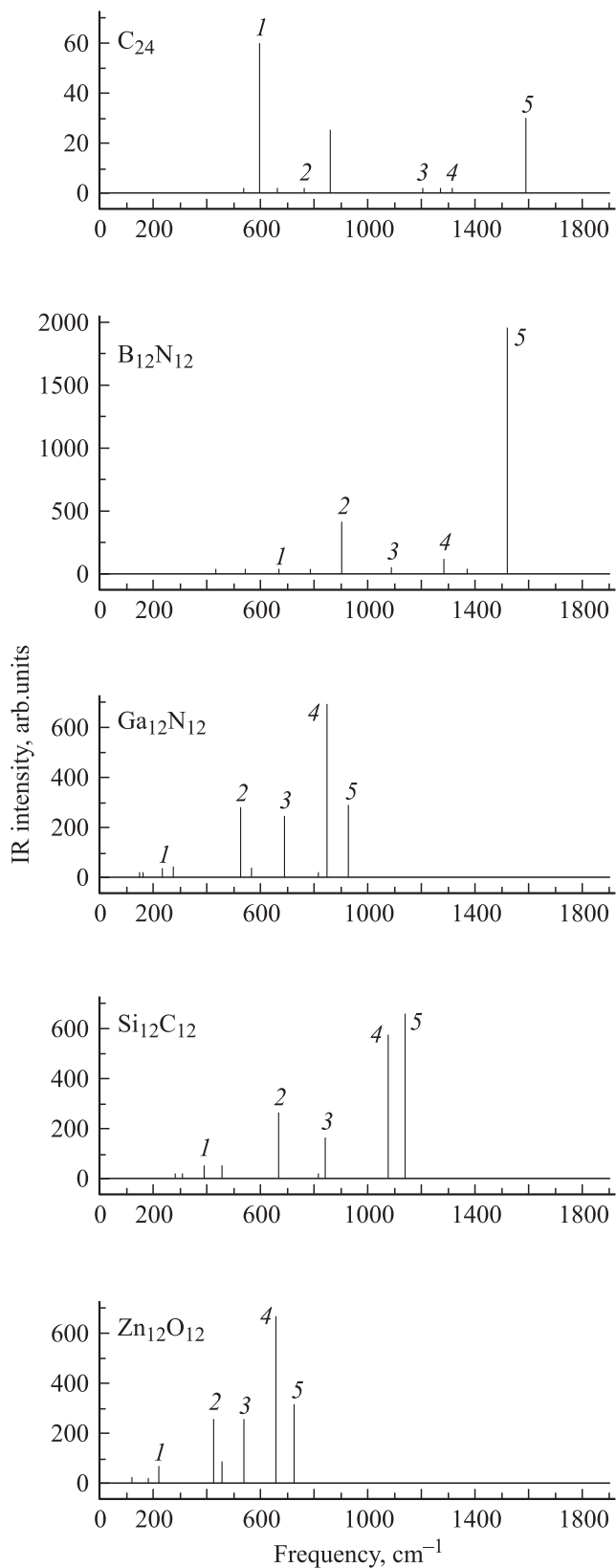


Рис. 7. ИК-спектр кластеров C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$. 1–5 — моды колебаний (см. рис. 8).

интенсивные колебательные моды (рис. 6 и 8). Для наиболее характерных мод приведена структура атомных смещений в фазах колебаний $+\pi/2$ и $-\pi/2$ и описан тип колебания. В спектрах наблюдаются вырожденные по частоте триплеты, обусловленные симметрией колебаний по трем декартовым осям через центры тетрагонов, поэтому для триплетов колебания показаны по одной из осей. Расстояние между триплетами дает возможность оценить погрешность вычислений, которая составляет по частоте от 0.03 см^{-1} в акустической области до 0.3 см^{-1} в оптическом диапазоне частот.

Анализ рамановских и ИК-спектров показывает следующее.

1) В рамановском спектре наиболее интенсивные моды соответствуют наиболее симметричным колебаниям, принадлежащим так называемым модам шепчущей галереи, характерной чертой которых является слабое затухание. За исключением C_{24} , самыми интенсивными являются моды 3 и 6, соответствующие радиальным „дышащим“ колебаниям всех атомов в фазе (мода 3) и атомов X и Y в противофазе (мода 6).

2) В ИК-спектрах наиболее интенсивными являются моды 4 и 5, отвечающие тангенциальным смещениям (путем растяжения и сжатия связей $X-Y$) атомов X и Y в фазе (4) и противофазе (5).

3) С увеличением массы составляющих атомов и всей молекулы частоты мод смещаются в область низких частот в соответствии с законом $\omega \sim m^{-1/2}$ (m — масса молекулы).

4) В C_{24} самой интенсивной является раман-активная мода 8, соответствующая взаимосогласованному растяжению и сжатию межатомных связей.

5) В $Si_{12}C_{12}$ наиболее интенсивной является радиальная „дышащая“ раман-активная мода 3.

Это объясняется тем, что среди всех кластеров у $Si_{12}C_{12}$ электронная локализация на рис. 4 наиболее сильная.

6) В $B_{12}N_{12}$ наиболее интенсивными являются радиальная мода $\omega_3 = 698\text{ см}^{-1}$ (в рамановском спектре) и $\omega_2 = 904\text{ см}^{-1}$ и $\omega_5 = 1523\text{ см}^{-1}$ (в ИК-спектре), отвечающие тангенциальным колебаниям. Последняя близка к расчетному значению 1471 см^{-1} для ИК-спектра кластера $B_{24}N_{24}$ [9] и экспериментальным значениям $1367\text{--}1574\text{ см}^{-1}$ для $h\text{-BN}$ [18]. Величина ω_2 близка к значению $\omega = 930\text{ см}^{-1}$, характерному для так называемой E -фазы, структура которой представляет собой алмазоподобную решетку сфалерита, в узлах которой расположены кластеры $B_{12}N_{12}$ [16].

4. Заключение

Ab initio методом впервые рассчитаны электронная структура, спектры рамановского рассеяния, ИК-поглощения и соответствующие им собственные акустические

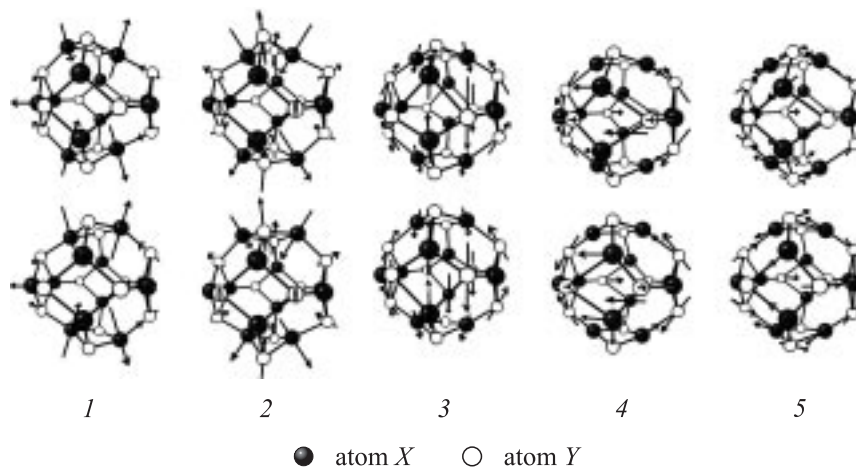


Рис. 8. Моды колебаний, активные в ИК-спектре. 1 — антифазные колебания двух пар атомов типа X на противоположных ромбических гранях и антифазные колебания двух пар атомов типа Y на ромбических гранях, расположенных перпендикулярно первым (триплет); 2 — колебания восьми атомов на двух противоположных ромбических гранях, пары атомов типа X и пары атомов типа Y на противоположных гранях колеблются в фазе, а пары атомов X и Y на одной грани — в противофазе (триплет); 3 — тангенциальные антифазные колебания рядов атомов, перпендикулярных оси C_2 (триплет); 4 — тангенциальные колебания в фазе пар атомов типа X, находящихся на противоположных ромбических гранях, и противофазные им колебания соответствующих атомов типа Y (триплет); 5 — тангенциальные колебания подсистемы атомов X и противофазные им колебания подсистемы атомов Y (триплет).

колебания синтезированного недавно фулборена $B_{12}N_{12}$ и полупроводниковых кластеров C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$. Рассчитанные спектры могут быть использованы для интерпретации экспериментальных спектров.

Список литературы

- [1] И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Е.Г. Гальперн, Н.П. Гамбарян. *ЖСХ* **36**, 976 (1995).
- [2] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный, В.В. Скороход, А.В. Курдюмов. *Доповіді НАН України* **4**, 112 (1999).
- [3] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdyumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk, D.M. Sheichenko. *Solid State Chem.* **54**, 212 (2000).
- [4] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, I. Narita. *Int. J. Inorg. Mat.* **3**, 597 (2001).
- [5] G. Chen, K. Tang, Y. Qian. *Int. J. Nanotechnol.* **1**, 366 (2004).
- [6] R.O. Jones. *J. Chem. Phys.* **110**, 5189 (1999).
- [7] J.M. Nartin, J. El-Yazal, J.P. Francois, R. Gijbels. *Chem. Phys. Lett.* **232**, 289 (1995).
- [8] D.M. Sheichenko, A.V. Pokropivny, V.V. Pokropivny. *Semiconductor Physics: Quantum Electronics & Optoelectronics* **3**, 550 (2000).
- [9] B.R. Zope, T. Baruah, M.R. Pederson, B.J. Dunlap. *Chem. Phys. Lett.* **393**, 300 (2004).
- [10] B. Marsen, K. Sattler. *Phys. Rev. B* **60**, 11 593 (1999).
- [11] Bao-xing Li, Pei-lin Cao. *Phys. Rev. B* **62**, 15 788 (2000).
- [12] H. Wu, Z. Jiang, X. Xu, F. Zhang, Z. Jin. *Mob. Struct. (TheorChem.)* **20**, 9 (2003).
- [13] M. Matsubara, C. Massobrio, J.-C. Parlebas. *Comp. Mater. Sci.* **33**, 237 (2005).
- [14] M. Matsubara, C. Massobrio. *Phys. Chem. A* **109**, 4415 (2005).
- [15] A.K. Kandalam, M.A. Blanco, R. Pandly. *Phys. Chem. B* **106**, 1945 (2002).
- [16] V. Pokropivny, A. Smolyar, A. Pokropivny, V. Kuts, R. Partch. In: *Abstracts of Conf. „Nanocarbon-05“*. ANL, Illinois, USA (2005). P. 845.
- [17] В.В. Покропивный, В.А. Бекенев. *ФТП* **40**, 656 (2006).
- [18] T. Kuzuba, K. Eva, T. Ishii, T. Sato. *Solid State Commun.* **25**, 863 (1978).