ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМНЫМИ ПЛОСКОСТЯМИ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАФИТА

Свечников А.Б.

РНЦ “Курчатовский институт”, г. Москва

Рассчитаны энергии взаимодействия между атомными плоскостями в кристаллах со слоистой структурой. Методом функционала плотности в приближении полного потенциала найдены равновесные геометрические параметры для восьми различных кристаллических решеток, включая графит, нитрид бора и карбид кремния. С помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов кластеров больших размеров установлено, что энергия связи в графите составляет 0,025 эВ/атом, для остальных структур лежат в интервале от 0,034 до 0,108 эВ/атом

Кристаллический графит имеет широкий спектр практического применяется и его физические свойства изучены достаточно глубоко. Для графита и схожих по структуре слоистых кристаллов (h-BN, BC_2N, BC_3, CN и др.), полная энергия связи (когезионная энергия) складывается из двух неравновеликих частей, обусловленных двумя различными видами взаимодействия. Основной вклад привносят взаимодействия сосредоточенные в слоях, действительно, расположенные в атомных плоскостях графита, соседние атомы углерода (r_{C-C} = 1,42 Å) образуют прочные ковалентные химические связи. Значительно меньший в количественном измерении вклад в полную энергию связи дают взаимодействия между соседними атомными плоскостями, которые в графите удалены друг от друга на расстояние R(L-L) = 3,35 Å и связанны слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В справочной литературе [1] приводятся величины энергий связи 7,8 эВ/атом и 0,056 эВ/атом для атомного слоя и между слоями соответственно.

Столь малое значение величины энергии связи между слоями вызывает массу проблем у исследователей, и её точное значение пока не установлено. Величины энергий, полученные экспериментальным путем, лежат в интервале от 0,043 до 0,061 эВ/атом [2]. Расчетные данные, лишь с использованием метода функционала плотности, заполняют интервал от 0,008 до 0,191 эВ/атом [3].

Если большой разброс в кванто-химических расчетах из первых принципов можно объяснить различием в вычислительных методиках, то относительное согласие экспериментальных данных носит отчасти иллюзорный характер. Действительно, значение 0,043 эВ/атом, полученное в 1956 г.[4] при измерениях термодинамических характеристик графитного порошка, незначительно отличается от 0,061 эВ/атом из опытов по термодесорбции молекул гидрокарбонов с поверхности графита [5]. Важно отметить, что в обоих случаях собственно энергии взаимодействия слоев не измерялись.

В данной работе представлены результаты неэмпирических и полуэмпирических квантово-химических расчетов энергий взаимодействия между атомными плоскостями для кристаллических структур графита (C), гексагонального нитрида бора (h-BN), гексагонального плоского карбида кремния (h-SiC). Взаимное расположение атомов в кристаллических решетках представлено на рис.1-3.

Всего было рассмотрено 8 кристаллических структур: 1 решетка графита (C(A9), рис.1), 2 нитрида бора (h-BN(B_K-1), рис.2а; h-BN(B_K-2), рис.2б) и 5 карбида кремния (h-SiC(A9-1), рис.3а; h-SiC(A9-2), рис.3б; h-SiC(A9-3), рис.3в; h- SiC(B_K-1), как на рис.2а; h- SiC(B_K-2), как на рис.2б). Для идентификации кристаллических структур использовались обозначения симметрии символы A9, B_K (Strukturbericht Designation), к которым добавлялись числа 1, 2, 3, поскольку в большинстве случаев группа симметрии совпадала.

Равновесная геометрия слоистых структур рассчитывалась методом функционала плотности в приближении полного потенциала [6]. Результаты расчетов представлены в табл.

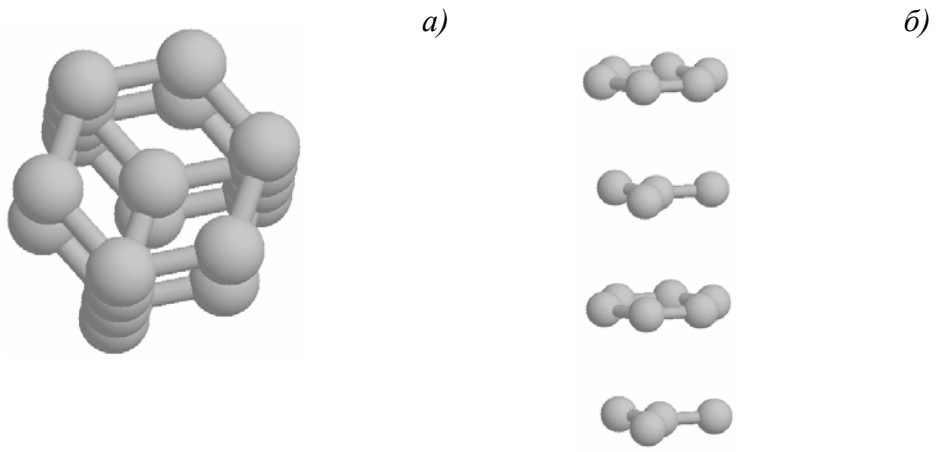

Рис.1. Структура графита (симметрия A9), а) вид на атомную плоскость, б) чередование атомных плоскостей в порядке ABAB.

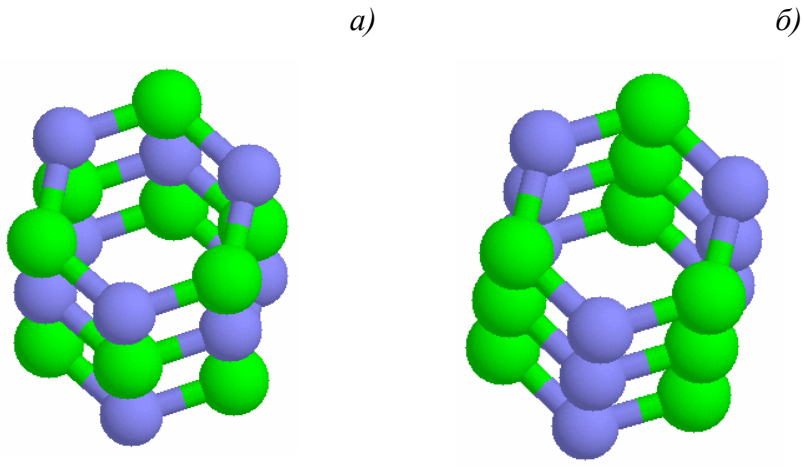

Рис.2. Структуры гексагонального нитрида бора (h-BN, симметрия B_K), а) порядок слоев ABAB, достаточно хорошо изучена, б) неизвестная структура с порядком слоев AAA.

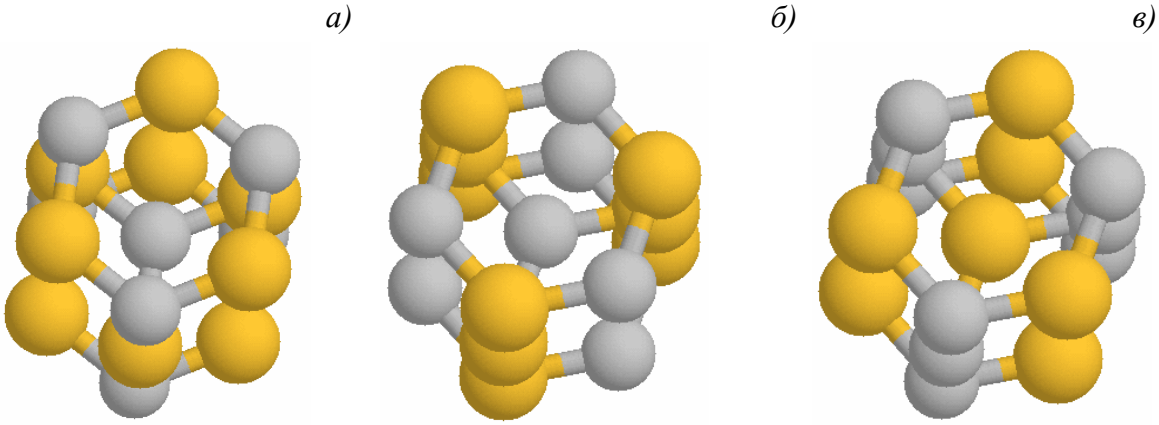

Рис.3. Структуры гексагонального плоского карбида кремния (h-SiC, симметрия A9), а) –в) различные способы взаимного расположения атомных слоев, см. текст. Серые шарики (C), коричневые (Si)

Геометрические параметры и плотности слоистых структур, r_{A-B} - длина связи в плоскости, R(L-L) – расстояние между соседними плоскостями, $V_{эл.яч}$ – объем элементарной ячейки

	Рисунок	r_{A-B}, Å	R(L-L), Å	$V_{эл.яч.}$, Å^3	ρ, гр./см.^{3}
графит, C(A9)	1	1,418	3,347	34,943	2,283
нитрид бора, h-BN(B_K-1)	2а	1,446	3,331	36,169	2,279
нитрид бора, h-BN(B_K-2)	2б	1,446	3,331	36,169	2,279
карбид кремния, h-SiC(A9-1)	3а	1,790	2,800	46,606	2,857
карбид кремния, h-SiC(A9-2)	3б	1,790	2,976	49,535	2,688
карбид кремния, h-SiC(A9-3)	3в	1,790	3,240	53,921	2,470
карбид кремния, h-SiC(B_K-1)	2а*	1,827	2,374	41,163	3,235
карбид кремния, h-SiC(B_K-2)	2б*	1,790	3,259	54,205	2,457

Примечание к таблице. Для структуры h-BN(BK-2), рис.2б геометрия не оптимизировалась, звездочками обозначены рисунки, изображающие структуры из первого столбца с точностью до сорта атомов.

Для расчета энергий межплоскостного взаимодействия использовался полуэмпирический метод PM3 [7], реализованный в версии программы GAMESS [8] для параллельных вычислений в ОС LINUX. Для проведения вычислений применялся вычислительный кластер, включавший до 10 компьютеров с процессорами AMD.

Кристаллические структуры моделировались крупными кластерами, которые включали до 20 атомных слоев по 150 атомов в каждом слое. Один из слоев представлен на рис.4а, не показаны псевдоатомы по периметру фрагмента атомной плоскости, введение которых позволяет выровнять распределение электронной плотности.

а) *б)*

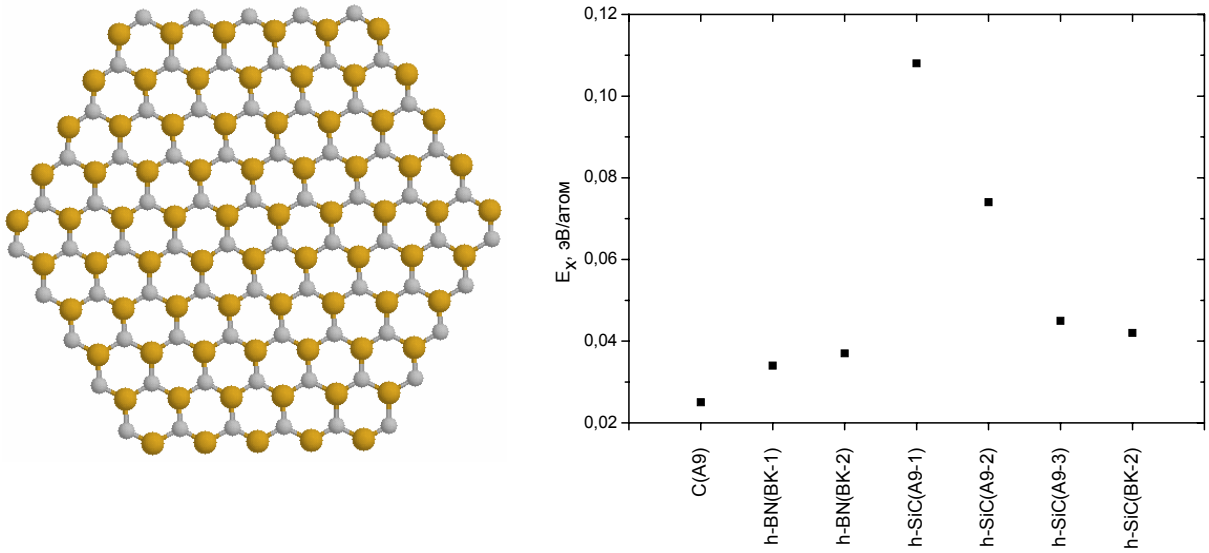

Рис.4. а) фрагмент кластера, содержащий 1 атомный слой, б) рассчитанные значения энергий связи между слоями в исследованных структурах.

На рис.4б представлены энергии связи между слоями (E_x) в единицах эВ/атом, полученные в данной работе. Для структуры h- SiC(B_K-1), которая не представлена на рис.4а, было получено значение энергии E_x = 0,527 эВ/атом. Следовательно, связи между плоскими слоями здесь являются частично ковалентными, а расстояние R(L-L) = 2,374 Å, является наименьшим из данных, представленных в табл.

Величина энергии E_x = 0,025 эВ/атом для графита заметно ниже энергий, полученных в измерениях, но в тоже время хорошо согласуется с данными предшествующих неэмпирических расчетов методом функционала плотности 0,024 [3] и 0,025 [9].

Как видно на рис.4б, кристаллические соединения распределились в порядке увеличения энергии связи между слоями следующим образом: графит, нитрид бора, карбид кремния.

Результаты, представленные в данной работе, были использованы в работах по синтезу плоских гексагональных структур карбида кремния, которые продолжаются в РНЦ “Курчатовский институт”.

Литература

1. CRC Handbook of chemistry and physics. 86th edition. 2005-2006.
2. *Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T.* Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hedrocarbones // Phys.Rev. 2004. V.B69. P.155406.
3. *Rydberg H., Dion M., Jacobson N., Schroder E., Hyldgaard P., Simak S.I., Langreth D.C., Lundqvist B.I.* Van der Waals density functional for layered structures // Phys.Rev.Lett. 2003. V.91. N 12. P.126402-1.
4. *Girifalco L.A. Lad R.A.* Energy of cohesion, compressibility and the potential energy functions of the graphite system // J.Chem.Phys. 1956. V.25. P.693.
5. *Zacharia R.* Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces. Dissertation. Freien Universitat Berlin. 2004.
6. *Savrasov S.Y.* Program LMTART for electronic structure calculations. Arxiv e-print 2004cond.mat. 9702S.
7. *Stewart J.J.P.* Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I. Method // J. Comp. Chem. 1989. V.10. P. 209.
8. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* The general atomic and molecular electronics structure systems // J.Comput.Chem. 1993. V.14. P. 1347.
9. *Schabel M.C., Martins J.L.* Energetics of interplanar binding in graphite // Phys.Rev. 1992. V. B46. P. 7185.