

PACS numbers: 33.10.-n, 33.20.Kf, 71.15.-m, 73.25.+i, 82.20.Wt

Взаимодействие водорода и азота с нитридом углерода C_3N_4

Н. В. Токий, Д. Л. Савина

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Розы Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

Проанализирована электронная структура наночастицы нитрида углерода. Квантово-механическое моделирование показало, что используемое лазерное излучение не может привести к возбуждению наночастицы. Замена одного из атомов водорода молекулой водорода или азота приводит к появлению свободного энергетического уровня в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Показано, что используемое лазерное излучение способно возбудить систему наночастица нитрида углерода плюс молекула. Вычислены энергетические барьеры процесса диссоциации молекул водорода и азота. Полученные результаты позволяют предложить механизм модификации наноструктурных алмазоподобных материалов под влиянием электромагнитного излучения.

Проаналізовано електронну структуру наночастинки нітриду вуглецю. Квантово-механічне моделювання показало, що лазерне випромінювання, яке використовується, не може призвести до збудження наночастинки. Заміна одного з атомів водню молекулою водню або азоту призводить до появи вільного енергетичного рівня в забороненій зоні поблизу стелі валентної зони. Показано, що лазерне випромінювання, що використовується, здатне збудити систему наночастинка нітриду вуглецю плюс молекула. Обчислено енергетичні бар'єри процесу дисоціації молекул водню та азоту. Одержані результати дозволяють запропонувати механізм модифікації наноструктурних діамантоподібних матеріалів під впливом електромагнетного випромінювання.

The electronic structure of carbon nitride nanoparticle is analyzed. Quantum-mechanical modelling shows that used laser radiation cannot lead to nanoparticle excitation. Replacement of a hydrogen atom by a hydrogen molecule or nitrogen molecule results in occurrence of free-energy level in the forbidden gap near to a ceiling of a valence gap. As shown, the used laser radiation is capable to excite system consisting of a carbon nitride nanoparticle and a molecule. Energy barriers of hydrogen and nitrogen molecules dissociation are calculated. The obtained results suggest the mechanism for modification of diamond-like materials' nanostructure under electromagnetic radiation.

Ключевые слова: квантово-механическое моделирование, молекула, диссоциация, электронная структура, лазерное излучение.

(Получено 28 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Огромный интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям синтеза и свойств материалов на основе нитрида углерода вызван предсказанием, что низкосжимаемая твердотельная структура β - C_3N_4 будет иметь объемные модули и твердость, превышающие алмазные. Нитриды углерода с sp^2 или sp^3 связанным углеродом могут находить практическое применение как твердые покрытия, электроды, металлические катализаторы и материалы для хранения водорода. В настоящее время выращивание монокристаллов нитрида углерода достаточно крупных размеров затруднительно. Так как экспериментальные результаты за счет ограниченного качества образцов имеют слабое разрешение, трудно точно идентифицировать кристаллические структуры и внутреннее атомное строение. Поэтому чрезвычайно желательны теоретические вычисления, которые могут предоставить детали атомистической структуры, ее стабильности, и связанные с ними физические свойства.

Наши предыдущие работы были посвящены вопросам влияния кислорода [1] и высокого давления [2] на механизмы формирования структур и физические свойства нитрида углерода.

В экспериментальных работах [3, 4] была обнаружена модификация наноструктурных алмазоподобных материалов под влиянием электромагнитного излучения (532 нм), физический механизм которой не ясен, поскольку при направлении излучения в ростовую

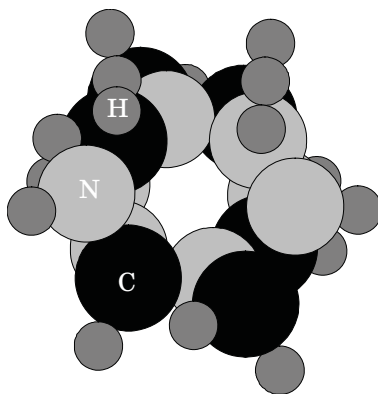


Рис. 1. Геометрическая модель наночастица нитрида углерода, покрытая водородом.

атмосферу изменение ее состава не наблюдалось. В тоже время направление излучения на ростовую поверхность приводило к изменению как концентрационного состава атмосферы, так и структуры получаемых пленок.

Целью настоящей работы было квантово-механическое моделирование взаимодействия молекулярного водорода и азота с поверхностью нитрида углерода, выяснение влияния возбуждения на энергию диссоциации этих молекул для объяснения наблюдаемых в [3, 4] изменений составов плазмы и рассмотрение вопросов о механизмах взаимодействия водорода и азота с поверхностью наночастицы (рис. 1).

2. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ

Для вычислений одноэлектронных энергетических уровней нанокластера нитрида углерода, покрытого водородом, использовался кластер из 34 атомов, включающий 8 атомов азота, 6 атомов углерода и 20 атомов водорода, которые представлены на рис. 1. Химическая формула кластера может быть записана как $C_6N_8H_{20}$.

Для моделирования была рассмотрена входящая в состав ростовой атмосферы молекула водорода, энергия диссоциации которой составляет $4,428 \text{ эВ} = 426,5 \text{ кДж/моль} = 104,18 \text{ ккал/моль}$. Одноэлектронный спектр этой молекулы представлен на рис. 2 (H_2).

Для вычислений одноэлектронных энергетических уровней системы наночастицы нитрида углерода, покрытой водородом, с молекулой водорода на поверхности использовался кластер из 35 атомов,

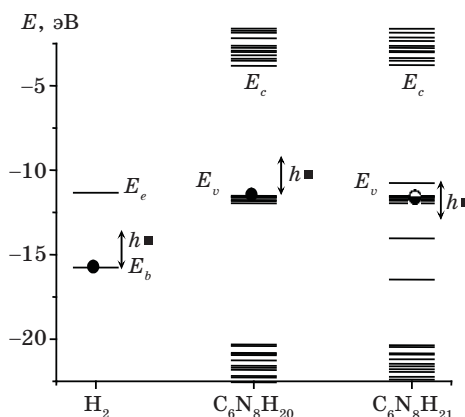


Рис. 2. Одноэлектронные молекулярно-орбитальные энергии молекулы водорода (H_2), ячейки нитрида углерода, покрытой водородом ($C_6N_8H_{20}$) и ячейки нитрида углерода с молекулой водорода ($C_6N_8H_{21}$) (запрещенная зона и ее окрестности).

включающий 8 атомов азота, 6 атомов углерода и 21 атомов водорода. Химическая формула кластера может быть записана как $C_6N_8H_{21}$.

Все вычисления проводились в рамках квантово-механического моделирования с использованием теории сильной связи.

В теории sp -связанных систем электронные собственные состояния записываются в виде слагаемых базисного набора, состоящего из одного s -состояния и трех p состояний на каждом атоме азота и углерода наночастицы нитрида углерода. Это $2s$ - и $2p$ -волновые атомные функции углерода и азота. Для нахождения собственных функций и собственных значений электронной системы необходимо диагонализировать симметричную матрицу $H_{\mu\nu}$.

$$\sum_{\nu}^n (H_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} E_{\alpha}) c_{\nu\alpha} = 0, \alpha = 1, 2, \dots, n,$$

где E_{α} — одноэлектронные собственные значения энергий кластера или ячейки; $c_{\nu\alpha}$ — одноэлектронные решения уравнений для кластера или ячейки; $H_{\mu\nu}$ — матричные элементы между атомными орбиталями.

Водородный атом помещался в направлении следующего узла решетки нитрида углерода на расстоянии 1,06 Å от азота и 1,09 Å от углерода.

Мы проанализировали электронную структуру наночастицы нитрида углерода. Основным результатом 34 атомного кластерного моделирования заключается в том, что начинает появляться «зонная структура», молекулярные орбитали группируются в валентную зону, зону проводимости и запрещенную зону между ними. Одноэлектронные молекулярно-орбитальные энергии пластины нитрида углерода, покрытой водородом, показаны на рис. 2 ($C_6N_8H_{20}$). Из электронного спектра видно, что используемое в работах [3, 4] лазерное излучение не может привести к возбуждению наночастицы.

$$h\nu < E_g = E_C - E_V.$$

Моделирование электронной структуры системы наночастицы нитрида углерода, покрытого атомарным водородом с молекулой водорода на поверхности, представлено на рис. 2 ($C_6N_8H_{21}$). В отличие от наночастицы $C_6N_8H_{20}$, покрытой атомарным водородом, замена одного из атомов водорода, связанного с азотом, молекулой водорода приводит к появлению свободного энергетического уровня E_M в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Из электронного спектра видно, что используемое в работах [3, 4] лазерное излучение способно возбудить систему наночастица нитрида углерода плюс молекула водорода.

$$h\nu > E_M - E_V.$$

Мы вычислили энергетические барьеры процесса диссоциации молекулы водорода, связанной с поверхностью наночастицы нитрида углерода, в возбужденном и невозбужденном состояниях системы, и сравнили их с энергией диссоциации молекулы водорода в свободном состоянии. При моделировании процесса диссоциации молекулы внешний атом водорода смещался из идеального положения, увеличивая межъядерное расстояние молекулы.

Полная энергия всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей вычислялась при различном смещении водорода из первоначального положения.

Оценка полной энергии системы представлена как сумма энергий всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей.

$$E_{tot} = \sum n_{\alpha} E_{\alpha},$$

где E_{α} — одноэлектронная энергия α орбитали; n_{α} — число заполнения α орбиталей.

Квантово-механическое моделирование показало, что энергия диссоциации молекулы водорода на поверхности невозбужденной наночастицы нитрида углерода, покрытой атомарным водородом, составила $-3,44161$ эВ, что значительно меньше энергии диссоциации свободной молекулы. При возбуждении системы наночастица нитрида углерода с молекулой водорода энергия диссоциации снижается до $-2,74449$ эВ.

3. МОЛЕКУЛА АЗОТА НА ПОВЕРХНОСТИ

Для вычислений одноэлектронных энергетических уровней системы наночастицы нитрида углерода, покрытой водородом с молекулой азота на поверхности, использовался кластер из 34 атомов, включающий 9 атомов азота, 6 атомов углерода и 19 атомов водорода. Химическая формула кластера может быть записана как $C_6N_9H_{19}$.

Моделирование электронной структуры системы наночастицы нитрида углерода, покрытого атомарным водородом с молекулой азота на поверхности, представлено на **рис. 3** ($C_6N_9H_{19}$). В отличие от наночастицы $C_6N_8H_{20}$, покрытой атомарным водородом, молекула азота, также как и молекула водорода, приводит к появлению энергетических уровней в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Из электронного спектра видно, что используемое в работах [3, 4] лазерное излучение способно возбудить систему наночастица нитрида углерода плюс молекула азота.

Оценка полной энергии системы, как и в предыдущем разделе, представлена суммой энергий всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей.

Квантово-механическое моделирование показало, что энергия диссоциации молекулы азота на поверхности наночастицы нитрида

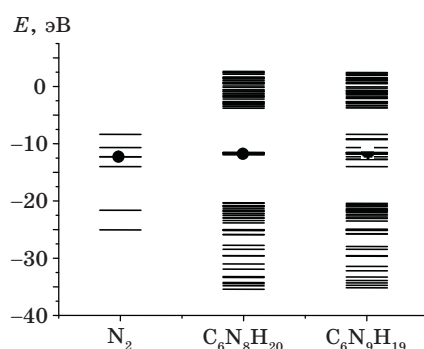


Рис. 3. Одноэлектронные молекулярно-орбитальные энергии молекулы азота (N_2), наночастицы нитрида углерода, покрытой водородом ($C_6N_8H_{20}$) и наночастицы нитрида углерода, покрытой водородом с молекулой азота на поверхности ($C_6N_9H_{19}$).

углерода, покрытой атомарным водородом, составила 6,74718 эВ, что значительно меньше энергии диссоциации свободной молекулы 9,43 эВ.

4. ВЫВОДЫ

Квантово-механическое моделирование показало, что при использовании лазерном облучении энергии фотонов не достаточно для диссоциации молекул водорода и азота в атмосфере роста.

Энергии фотонов не достаточно так же для возбуждения электронной подсистемы наночастиц нитрида углерода, покрытых атомарным водородом, поскольку она значительно меньше ширины запрещенной зоны.

Показано, что при осаждении молекул водорода или азота на наночастицу нитрида углерода электронный спектр возникшей системы частица нитрида плюс молекула водорода или азота приводит к появлению свободного уровня в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны, что позволяет при использовании лазерного излучения возбудить эту систему.

Рассчитаны энергии диссоциации молекул водорода и азота в невозбужденном и возбужденном состоянии системы. Установлено, что энергия диссоциации молекул водорода и азота на поверхности нитрида углерода ниже, чем в газообразном состоянии.

На возбужденной поверхности наночастицы энергия диссоциации молекул еще меньше. Это позволяет объяснить изменение состава ростовой атмосферы (увеличение концентрации атомарных водорода и азота), что увеличивает способность атмосферы к травлению графитоподобной фазы при облучении ростовой поверхно-

сти, в отличие от прямого облучения атмосферы, при котором энергии фотонов не достаточно для образования атомарного водорода. Полученные результаты позволяют предложить механизм модификации наноструктурных алмазоподобных материалов под влиянием электромагнитного излучения. Эти результаты также необходимо учитывать в теории дистанционного электромагнитного мониторинга и зондирования атмосферы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Tokiy and D. Savina, *Materials of the International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials* (Uzhgorod: 2006), p. 273.
2. Н. В. Токий, Д. Л. Савина, *Высокие давления* (Судак: 2006), с. 60.
3. V. N. Varyukhin, R. V. Shalaev, Seong-Cho Yu, A. N. Ulyanov, and A. M. Prudnikov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**: 1393 (2002).
4. Р. В. Шалаев, А. М. Прудников, А. Н. Ульянов, В. Н. Варюхин, *Харьковская нанотехнологическая ассамблея*, **1**: 70 (2007).