

УДК 537.311.322

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

В. В. Филиппов, А. Н. Власов

Липецкий государственный педагогический университет, кафедра физики

Получена 10 ноября 2011 г.

**Аннотация.** Представлены результаты оптимизации атомной и электронной структуры кластеров кремния со структурой подобной углеродным фуллеренам. Определены основные квантово-энергетические параметры, характеризующие электронные свойства исследуемых наноструктур. Для исследования устойчивости кремниевых фуллеренов определены энергии связей гидрированных и инкапсулированных атомами металлов наноструктур.

**Ключевые слова:** кремний, наночастица, фуллерен, NDDO PM3.

**Abstract.** The results of optimization of the atomic and electronic structure of silicon clusters with a structure similar to carbon fullerenes. Determined the basic quantum-energy parameters characterizing the electronic properties of the investigated nanoforms. To investigate the stability of silicon fullerenes determine the binding energy of the hydrogenated and the encapsulated metal atoms nanostructures.

**Keywords:** silicon, nanoparticles, fullerenes, NDDO PM3.

### Введение

Известно, что одним из перспективных классов материалов нанотехнологий являются фуллерены [1]. После открытия фуллерена  $C_{60}$  в 1985 г. [2] начали появляться обоснованные предположения, что кремний и германий также могут образовывать энергетически устойчивые сфероидальные геометрические структуры. Относительно недавно японские ученые сообщили о том, что им удалось получить устойчивые кластеры из 12 и 18 атомов кремния с замкнутой структурой [3]. Стабилизации кремниевых наноструктур удавалось добиться путем помещения внутрь сфероидальной наночастицы атома переходного

металла. Структура полученных кластеров представляла собой шестиугольную призму или икосаэдр в случае кластера  $\text{MeSi}_{12}$ , в случае кластера  $\text{Me}_2\text{Si}_{18}$  – две шестиугольные призмы с общим основанием.

Необходимо отметить, что кремний является самым распространенным материалом современной электроники. Естественно полагать, что различные наноформы кремния можно использовать в качестве структурных элементов нанoeлектронных транзисторов, выпрямляющих элементов, а также одноэлектронных приборов. Соответственно, у инженеров и ученых наблюдается особый интерес, направленный на экспериментальные исследования кремниевых кластеров [4-6], а также на теоретическое моделирование известных кластеров и прогнозирование их свойств [7-10]. В настоящее время уже получены устойчивые модификации некоторых кремниевых кластеров [4-6], а также фуллереноподобные структуры [11-13], кремниевые нанотрубки [14, 15] и однослойные пленки силицена [16]. Однако, физико-химические свойства указанных кремниевых наноформ исследованы не достаточно.

В данной работе представлены результаты оптимизации атомной и электронной структуры кластеров кремния со структурой подобной углеродным фуллеренам. Определены основные квантово-энергетические параметры, характеризующие электронные свойства исследуемых наноформ.

### Методика расчета

В качестве расчетных методов выбраны метод силового поля MM+ (для оптимизации структуры остова) [17] и квантовохимический метод NDDO PM3-UHF (для расчета электронных свойств) [18, 19]. Выбор именно данных методов обусловлен хорошей степенью их надежности и воспроизводимости результатов [20-24]. Для исследования устойчивости кремниевых фуллеренов определены также энергии связей гидрированных и инкапсулированных структур атомами переходных металлов. Во всех рассмотренных ниже случаях мультиплетность структуры определялась как минимальная, поскольку в приведенных выше

экспериментальных работах по кремниевым наноформам не отмечалось о проявлении ими каких-либо магнитных свойств.

В методе силового поля ММ+ энергии заряд диполь и диполь-диполь оцениваются с точностью до членов  $r_{ij}^{-3}$ . Вычисление потенциальной энергии растяжения валентных связей в ММ+ использует разложение до кубического члена:

$$E_{str} = \sum_{\text{связи}} K_s \left( (r - r_0)^2 + CS(r - r_0)^3 \right). \quad (1)$$

Энергия деформации валентных углов вычисляется в ММ+ с включением члена шестого порядка:

$$E_{bend} = \sum_{\text{углы}} K_b \left( (\Theta - \Theta_0)^2 + FS(\Theta - \Theta_0)^6 \right). \quad (2)$$

Поправка, учитывающая изменение связи при изменении валентного угла вычисляется в виде суммы по всем связям и валентным углам по формуле:

$$E_{SB} = \sum_{\text{углы/связи}} \frac{1}{2} K_{SB} (r - r_0)(\Theta - \Theta_0). \quad (3)$$

Поправка, учитывающая внеплоскостные деформации вычисляется в виде суммы по всем группам атомов, образующих тригональную плоскую структуру по формуле:

$$E_{OOP} = \sum_{\text{углы}} K_B \left( (\Theta - \Theta_0)^2 + FS(\Theta - \Theta_0)^6 \right). \quad (4)$$

Видно, что для каждого угла функция энергии аналогична функции изгиба валентных углов, но в качестве независимой переменной в данном случае используется угол, образуемый связью с плоскостью, в которой расположены атомы в недеформированном состоянии.

Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий, описывающая притяжение атомов на больших расстояниях и отталкивание на близких в ММ+ определяется выражением:

$$E_{VDW} = \sum_i \sum_j \left( \alpha \cdot \exp(-12.5/R) - \beta \cdot R^6 \right), \quad (5)$$

где  $R = r_{ij} / (R_i^* + R_j^*)$ , а  $R_i^*$  и  $R_j^*$  – значения ван-дер-ваальсовых радиусов, а

суммирование производится по всем валентно не связанным атомам.

В указанных выше выражениях константы  $K_s$ ,  $K_b$ ,  $K_{SB}$ ,  $K_B$ ,  $CS$ ,  $SF$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  - экспериментальные параметры, определяемые с точностью до постоянного множителя, зависящего от выбора системы единиц.

В методе РМЗ полная энергия кластера вычисляется следующим образом:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left( \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right), \quad (6)$$

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r_i) h \chi_{\nu}(r_i) dV_i, \quad (7)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(r_i) \chi_{\nu}(r_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_{\lambda}(r_j) \chi_{\sigma}(r_j) dV_i dV_j, \quad (8)$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^{\text{occup. MO}} c_{j\mu} c_{j\nu}. \quad (9)$$

Здесь  $P_{\mu\nu}$  – матрица электронной плотности,  $h$  – оператор кинетической энергии электрона и энергии его притяжения к ядрам.

Заряд на атомах определялся по методу Малликена:

$$q_i = Z_i - \left( 2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(i) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(i, j) S_{\alpha\beta}(i, j) \right), \quad (10)$$

$$i < j, \alpha < \beta,$$

где  $Z_i$  – заряд ядра атома  $i$ ,  $P_{\alpha\alpha}(i)$  – электронная заселенность орбитали  $\alpha$  на атоме  $i$ ,  $S_{\alpha\beta}(i, j) = \int \chi_{\alpha}(i) \chi_{\beta}(j) dV$  – интеграл перекрывания орбиталей  $\alpha$  и  $\beta$  атомов  $i$  и  $j$ ,  $P_{\alpha\beta}(i, j) S_{\alpha\beta}(i, j)$  – половина от электронной заселенности перекрывания орбиталей  $\alpha$  и  $\beta$  атомов  $i$  и  $j$ .

### Результаты расчетов

В приведенной таблице 1 представлены геометрические структуры оптимизированных методом ММ+ некоторых кремниевых фуллеренов, указаны классы симметрии структур, а также рассчитанные средние длины связей. В таблице 2 отражены результаты квановохимических расчетов энергетических

параметров исследуемых структур.

Таблица 1. Атомная структура оптимизированных кремниевых фуллеренов.

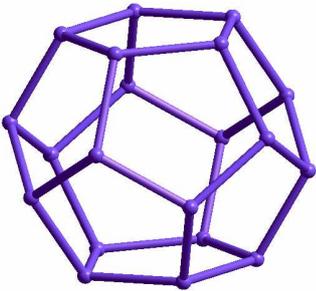
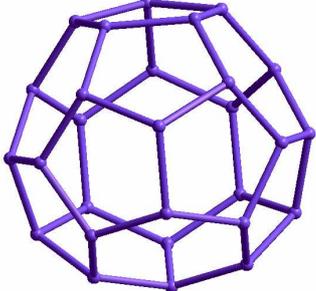
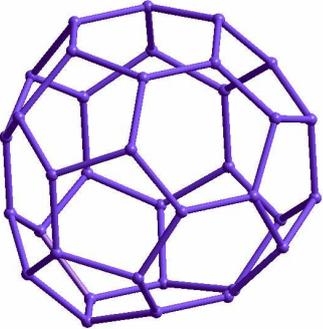
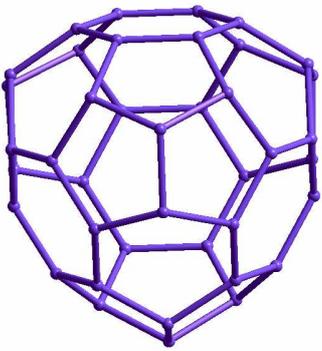
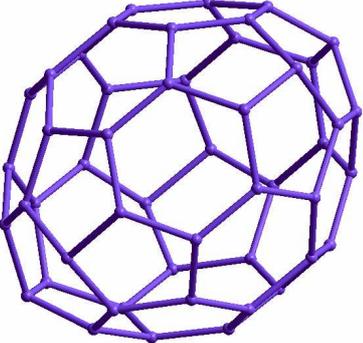
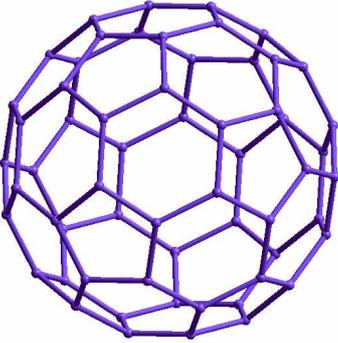
<p><math>\text{Si}_{20}</math>, симм. – C1, <math>\langle a \rangle = 2.35 \text{ \AA}</math></p> 	<p><math>\text{Si}_{28}</math>, симм. – C1, <math>\langle a \rangle = 2.34 \text{ \AA}</math></p> 
<p><math>\text{Si}_{36}</math>, симм. – C2, <math>\langle a \rangle = 2.33 \text{ \AA}</math></p> 	<p><math>\text{Si}_{40}</math>, симм. – C1, <math>\langle a \rangle = 2.34 \text{ \AA}</math></p> 
<p><math>\text{Si}_{50}</math>, симм. – D5h, <math>\langle a \rangle = 2.33 \text{ \AA}</math></p> 	<p><math>\text{Si}_{60}</math>, симм. – C1, <math>\langle a \rangle = 2.34 \text{ \AA}</math></p> 

Таблица 2. Рассчитанные квантово-энергетические параметры кремниевых фуллеренов.

Структура	2S+1	$E_{\text{связи}}, \text{eV}$	$E_{\text{связи}}/\text{ат.}, \text{eV}$	$E_{\text{НОМО}}, \text{eV}$	$\Delta E, \text{eV}$	$q_{\text{Me}}, e$
Si <sub>20</sub>	1	-77.23	-3.86	-7.46	2.66	-
H <sub>20</sub> Si <sub>20</sub>	1	-143.29	-3.58	-9.18	6.71	-
CuSi <sub>20</sub>	2	-90.94	-4.33	-7.90	3.26	+0.2
CaSi <sub>20</sub>	1	-110.40	-5.26	-7.71	3.11	-0.46
Si <sub>28</sub>	1	-114.65	-4.09	-7.96	3.72	-
H <sub>28</sub> Si <sub>28</sub>	1	-199.03	-3.55	-8.80	6.21	-
CuSi <sub>28</sub>	2	-120.91	-4.17	-7.55	3.04	+0.56
CaSi <sub>28</sub>	1	-141.79	-4.89	-7.51	3.03	-0.05
Si <sub>36</sub>	1	-149.56	-4.15	-7.97	3.72	-
H <sub>36</sub> Si <sub>36</sub>	1	-254.06	-3.53	-8.75	6.07	-
CuSi <sub>36</sub>	2	-154.97	-4.18	-8.00	3.8	-0.03
CaSi <sub>36</sub>	1	-170.72	-4.62	-7.62	3.00	+0.2
Si <sub>40</sub>	1	-166.18	-4.15	-8.03	3.82	-
H <sub>40</sub> Si <sub>40</sub>	1	-281.70	-3.52	-8.59	5.89	-
Si <sub>50</sub>	1	-209.94	-4.20	-7.67	3.06	-
H <sub>50</sub> Si <sub>50</sub>	1	-350.08	-3.50	-8.57	5.79	-
Si <sub>60</sub>	1	-255.25	-4.25	7.98	3.88	-
H <sub>60</sub> Si <sub>60</sub>	1	-427.00	-3.56	8.57	5.73	-

### Выводы и результаты

Выполненные расчеты по оптимизации атомной структуры кремниевых фуллеренов и определению квантово-энергетических параметров позволяют сделать следующие нижеуказанные выводы.

Атомный остов составлен на основе пятиугольников и шестиугольников с типом связи sp<sup>2</sup>, не характерным для кристаллических кремниевых структур.

Среднее межатомное расстояние кремниевых фуллеренов примерно соответствует длине связи в кристаллическом кремнии.

Все представленные наноструктуры являются энергетически устойчивыми, поскольку имеют отрицательное значение энергии связи. С увеличением числа атомов кремния наблюдается незначительный рост удельной энергии связи. Увеличения энергии связи можно добиться, помещая в центр структуры металлические атомы или насыщая поверхностные атомы кремния водородом.

Атом металла, помещенный в центр фуллерена, может проявлять как донорные, так и акцепторные свойства. В зависимости от структуры заполнения электронами атомных орбиталей. Так для меди (Cu) 3-й энергетический уровень заполнен практически полностью, один валентный электрон слабо связан с атомным остовом, вследствие чего медь проявляет донорные свойства. Напротив, для кальция (Ca) возможно проявление акцепторных свойств, в связи с полным заполнением 4s подуровня, очевидно, при малом расстоянии относительно кремния начинает заполняться 4p подуровень; с увеличением расстояния от кремния кальций начинает проявлять донорные свойства. Характерно, что энергия связи для  $\text{CuSi}_n$  меньше чем для структур  $\text{CaSi}_n$ , это можно объяснить большей разницей электроотрицательностей между кремнием (1.95) и кальцием (1.0) по отношению к кремнию (1.95) и меди (1.7) [25].

Инкапсулирование исследуемых структур металлическими атомами приводит к повышению  $E_{\text{HOMO}}$ , однако, для структуры с 36 атомами кремния при добавлении меди данная зависимость нарушается поскольку в этом случае металл практически не связан с кремниевым остовом. При гидрировании кремниевого фуллерена вакантные связи насыщаются, что способствует значительному понижению верхнего заполненного уровня и увеличению разницы  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  и возрастанию работы выхода.

Таким образом, меняя структуру фуллерена можно получать материалы с заведомо необходимыми свойствами, в частности величину работы выхода, электронного сродства и ширину  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  щели т.е. аналога запрещенной зоны объемного материала.

## Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
2. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физич. наук. – 1998. – Т. 168. – № 3 – С. 331-342.
3. Huiira H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of Metal-Encapsulating Si Cage Clusters // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Т. 86. – №9. – P. 1733-1736.
4. Hoffmann M.A., Wrigge G., Issendorff B.V., Müller J., Ganteför G., Haberland H. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of  $Si_4^-$  to  $Si_{1000}^-$  // Eur. Phys. J. D. – 2001. – V. 16. - № 1-3. – P. 9-11.
5. Beck T.L., Berry R.S. The interplay of structure and dynamics in the melting of small clusters // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 88. - № 6. – P. 3910–3922.
6. Sugano S. Microcluster Physics. // Berlin: Springer, 1991. –375 pp.
7. Курганский С.И., Борщ Н.А. Геометрическая структура и спектральные характеристики электронных состояний кремниевых наночастиц // Физика и техн. полупр. – 2004. – Т. 38. – №5. – С. 580–584.
8. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Атомная и электронная структура кремниевых и кремний-металлических наночастиц  $Si_{20}$ ,  $Si_{20}^-$ ,  $NaSi_{20}$  и  $KSi_{20}$  // Физика и техн. полупр. – 2006. – Т. 40. – № 12. – С. 1457–1462.
9. Мелешко В.П., Мороков Ю.Н., Швейгерт В.А. Структура водородосодержащих кремниевых кластеров. Малые кластеры // Журн. структ. хим. – 1999. – Т. 40. – № 1. – С. 13-20.
10. Yoo S., Zeng X.C. Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. IV. Motif-based low-lying clusters  $Si_{21} - Si_{30}$  // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. - № 5. – P. 054304.
11. Kumar V. Novel caged clusters of silicon: Fullerenes, Frank–Kasper polyhedron and cubic // Bull. Mater. Sci. - 2003. -V. 26. - № 1. - P. 109–114.
12. Pei Y., Gao Yi, Zeng X.C. Exohedral silicon fullerenes:  $Si_NPt_{N/2}$   $20 \leq N \leq 60$  // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 127. - №4. – P. 044704.
13. Gao Yi.,  $M_4Si_{28}$  (M = Al,Ga): Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene //

- J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123. - № 20. – P. 204325.
14. Park M.-H., Kim M.G., Joo J., Kim K., Kim J., Ahn S., Cui Yi, Cho J. Silicon nanotube battery anodes // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – №. 11. – P. 3844-3847.
15. Мазуренко Е.А., Дорошенко М.Н., Герасимчук А.И. Синтез, свойства и моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74. – № 11. – С. 3-15.
16. Powell D., Silicene: It could be the new graphen // Science News. – 2011. - V. 179. - № 9. – P. 14.
17. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
18. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods // J. Comput. Chem. – 1989. – V. 10. – №2. – P. 209-264.
19. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods III- Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi // J. Comput. Chem. – 1991. – V. 12. – №3. – P. 320-341.
20. Чернозатонский Л.А. Новый класс диоксидных нанотруб  $MO_2$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ) из "квадратных" решеток атомов – их структура и энергетические характеристики // Письма в ЖЭТФ. – Т. 80. - № 10. – С. 732-736.
21. Курганский С.И., Борщ Н.А. Геометрическая и электронная структура кремниевых и кремниевых-металлических наночастиц. // Изв. РАН. Сер. физич. – 2004. – Т. 68. – № 7. – С. 1023-1025.
22. Филиппов В.В., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Квантовохимическое моделирование структуры напряженных нанокристаллов кремния на германиевой подложке // Изв. РАН. Сер. физич. – 2008. – Т. 72. - №9. – С. 1314-1316.
23. Филиппов В.В., Власов А.Н. Моделирование электронных свойств кремниевых наночастиц с плотной атомной упаковкой // Известия вузов. Физика. – 2010. – № 1 – С. 70-75.
24. Власов А.Н., Филиппов В.В. Квантово-энергетические и кинетические свойства материалов кремниевой наноэлектроники на основе кластеров  $Si_2$ -

Si<sub>10</sub> [Электронный ресурс] // Журнал радиоэлектроники (электронный журнал). – 2011. – № 8. – Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug11/6/text.html>.

25. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог–МГУ, 2000. – 292 с.