

УДК 539.19:541.621:546.26

## СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2003 Н. А. Борщ, С. И. Курганский

*Воронежский государственный университет*

Представлены результаты оптимизации геометрии и расчета электронной структуры чисто кремниевых нейтрального и анионного кластеров  $\text{Si}_{12}$  и инкапсулированных атомами Cu и Mo кластеров  $\text{CuSi}_{12}$  и  $\text{MoSi}_{12}$ . Для расчетов использовался полуэмпирический метод PM3. Для анионного кластера  $\text{Si}_{12}^-$  проведено сравнение рассчитанного и экспериментального фотоэлектронного спектров, которое показало хорошее согласие теории и эксперимента. В качестве характеристик электронной структуры рассматриваются полные и парциальные плотности электронных состояний.

### Введение

Одним из актуальных направлений современной физики является поиск качественно новых материалов, которые позволили бы ускорить наметившийся в последнее время переход от микроэлектронных устройств к нанoeлектронике. Еще в 80-е годы прошлого столетия кремниевые кластеры стали объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, как потенциальные заменители кристаллического кремния [1, 2]. Уже тогда возникло предположение, что получение новых наночастиц кремния возможно путем построения их из замкнутых, фуллереноподобных, кремниевых структур. Однако попытки синтезировать такие структуры долгое время были безуспешными. И только в 2001 г. появилось сообщение о получении кремниевых фуллереноподобных структур, устойчивость которых достигалась благодаря инкапсулированному в них атому металла [3]. При этом атом металла во многом определяет химические свойства всего кластера, что даст возможность влиять на свойства таких объектов путем замены одного металла на другой.

В связи с появлением возможности получения качественно новых кремниевых структур актуальной становится задача исследования их геометрической и электронной структуры. В настоящее время известно несколько теоретических работ, посвященных изучению геометрии таких кластеров [4—6]. Од-

нако нам не известно о работах, в которых были бы представлены результаты расчета электронной структуры таких объектов. Кроме того, неизученным остается вопрос о том, как изменяется геометрия и электронные свойства таких объектов при инкапсулировании различных металлов.

Согласно приведенным в [3] данным, наиболее устойчивыми являются кластеры  $\text{MSi}_{12}$  и  $\text{M}_2\text{Si}_{18}$ . Поэтому в качестве объектов представленного в настоящей работе исследования нами были выбраны кластеры  $\text{Si}_{12}$ ,  $\text{CuSi}_{12}$  и  $\text{MoSi}_{12}$ . Об экспериментах по исследованию геометрической структуры кремниевых наночастиц в настоящее время не известно. Электронная структура была изучена только для анионных чисто кремниевых кластеров методом фотоэлектронной спектроскопии [7, 8]. Поэтому для сопоставления с экспериментальными данными нами была также рассчитана электронная структура кластера  $\text{Si}_{12}^-$ .

### Метод расчета

Расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3 [9, 10]. Этот метод основан на приближении, к котором пренебрегается двухатомным дифференциальным перекрыванием (Neglect of Diatomic Differential Overlap — NDDO) [9, 10]. Выбор именно этого полуэмпирического метода обоснован тем, что при его параметризации было учтено значительно большее количество экспериментальных данных, чем при параметризации других ме-

тодов, что позволяет получать более адекватные результаты, особенно для систем, содержащих атомы переходных металлов [9, 10].

В результате расчета получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Полные плотности состояний получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.4 eV (0.2 eV при построении фотоэлектронного спектра кластера  $\text{Si}_{12}^-$ ) и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались. Парциальные плотности состояний строились аналогично, при этом учитывалось, что интенсивность каждой линии, соответствующей молекулярной орбитали, равна сумме квадратов коэффициентов в разложении молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей. Совмещение экспериментального и теоретического спектра проводилось по положению главного максимума.

### Геометрическая структура

На рис. 1—3 показаны оптимизированные структуры кластеров  $\text{Si}_{12}$ ,  $\text{CuSi}_{12}$  и  $\text{MoSi}_{12}$ , а в таблице приведены основные характеристики этих структур.

**$\text{Si}_{12}$ .** Геометрическая структура кластера  $\text{Si}_{12}$  показана на рис. 1. Структура имеет симметрию  $C_s$  и может быть описана как шестиугольная бипирамида с двумя дополнительными атомами. Расстояния между ближайши-

ми атомами в основании бипирамиды не одинаковы. Между атомами, расположенными по соседству с вершинными расстояния составляет 2.48 Å, тогда как остальные расстояния в этом кольце равны только 2.23 Å.

**$\text{CuSi}_{12}$ .** На рис. 2 показана оптимизированная геометрическая структура кластера  $\text{CuSi}_{12}$ . Это инкапсулированный атомом меди икосаэдр из атомов кремния. Расстояние между ближайшими атомами кремния, лежащими в одном кольце, а также между вершинными атомами Si и атомами Si из одной плоскости, составляет 2.60 Å. Расстояние Cu—Si составляет 2.48 Å.

**$\text{MoSi}_{12}$ .** Для кластера  $\text{MoSi}_{12}$  нами были получены две устойчивые конфигурации. В первую очередь, это структура, аналогичная структуре кластера  $\text{CuSi}_{12}$  (рис. 2). При замене атома Cu на атом Mo в центре кремниевого икосаэдра расстояния между атомами Si, лежащими на одной окружности увеличиваются до 2.88 Å. При этом, если атом Cu и два вершинных атома кремния лежат на одной прямой, то атом Mo смещен относительно прямой, соединяющей вершинные атомы кремния. За счет этого расстояния между атомом Mo и атомами Si из одной плоскости не одинаковы и составляют 2.45, 2.56 и 2.65 Å.

Вторая возможная для кластера  $\text{MoSi}_{12}$  структура — шестиугольная антипризма, центрированная атомом Mo (рис. 3). Минимальное расстояние Si—Si в этой структуре составляет 2.40 Å (между атомами кремния, образующими основание антипризмы). Расстояние между ближайшими атомами Si, не лежащими на одной окружности, равно 2.61 Å.

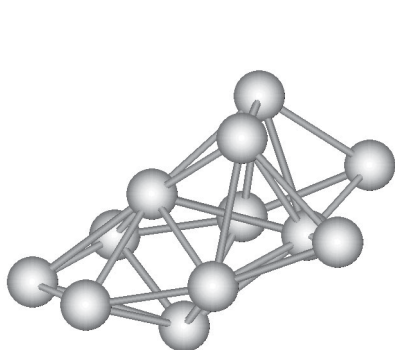


Рис. 1. Оптимизированная геометрическая структура кластера  $\text{Si}_{12}$

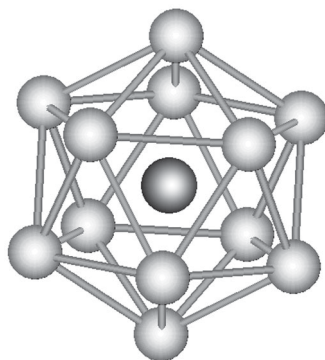


Рис. 2. Икосаэдрическая структура кластеров  $\text{CuSi}_{12}$  и  $\text{MoSi}_{12}$ . Атом металла обозначен черным цветом.

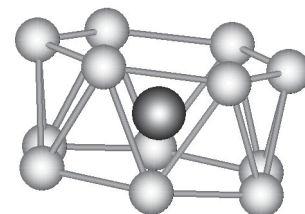


Рис. 3. Оптимизированная структура кластера  $\text{MoSi}_{12}$ . Атом Mo обозначен черным цветом

Отметим, что, согласно нашим расчетам, подобная структура для кластера  $\text{CuSi}_{12}$  невозможна. Это согласуется с экспериментальными данными [3], согласно которым атомы Cu и Mo, вступая в реакцию с силаном, приводят к образованию различных замкнутых кремниевых структур.

### Электронная структура

В результате расчета нами были получены полные и парциальные плотности состояний кластеров  $\text{Si}_{12}$ ,  $\text{CuSi}_{12}$  и  $\text{MoSi}_{12}$ . Для сравнения с экспериментальными данными, была рассчитана также электронная структура анионного кластера  $\text{Si}_{12}^-$ . На рис. 4 показаны рассчитанный и экспериментальный фотоэлектронный спектры [8] для этого кластера. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие теории и эксперимента.

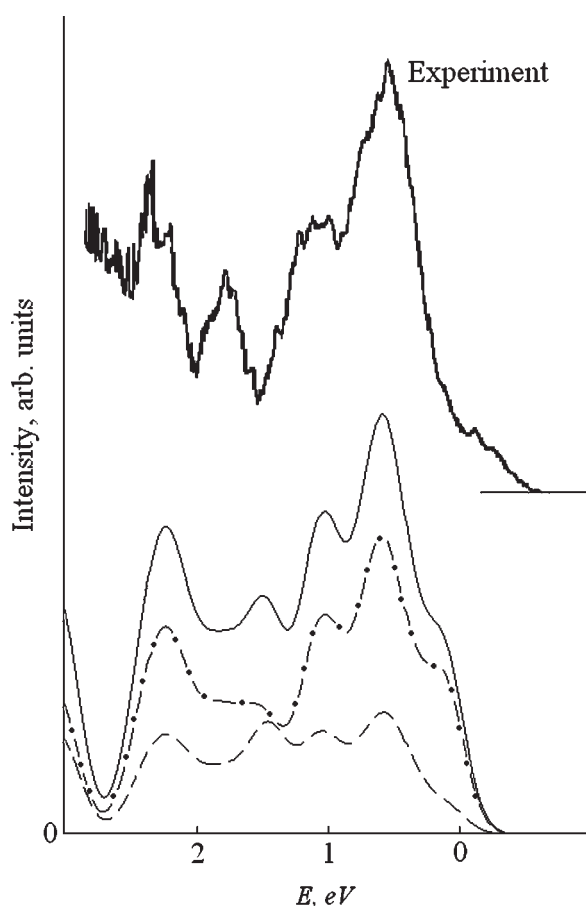


Рис. 4. Теоретический и экспериментальный [8] фотоэлектронные спектры кластера  $\text{Si}_{12}^-$ . Пунктирная линия — вклады Si s-состояний, штрих-пунктирная — Si p-состояний

На рис. 5 приведены полные и парциальные плотности электронных состояний в исследуемых кластерах. За нулевое значение энергии принята энергия верхней заполненной орбитали (НОМО-орбитали). Распределение плотности электронных состояний в нейтральном и анионном кремниевых кластерах практически одинаково, поэтому на рисунке показаны плотности состояний только для нейтрального кластера  $\text{Si}_{12}$ . Как видно из рисунка, s-состояния кремния распределены в валентной полосе довольно равномерно, тог-

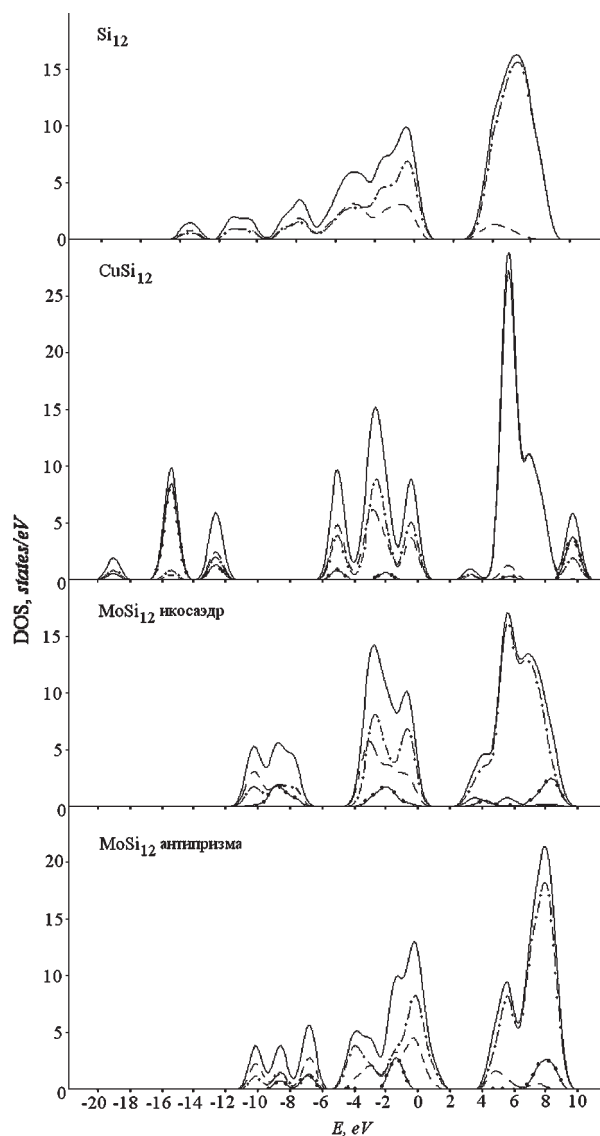


Рис. 5. Полные и парциальные плотности электронных состояний в кластерах  $\text{Si}_{12}$ ,  $\text{CuSi}_{12}$  и  $\text{MoSi}_{12}$ . Пунктирная линия — вклады Si s-состояний, штрих-пунктирная — Si p-состояний, линия с точкой — Me d-состояний (Me=Cu, Mo), с двумя точками — Cu s-состояний

да как вклад  $S_{ip}$ -состояний доминирует у ее потолка.

Под влиянием атома Cu в кластере  $CuSi_{12}$  происходит значительное уширение валентной полосы. Плотность занятых электронных состояний делится на две области, отделенные друг от друга довольно значительной щелью шириной в 7.02 eV. В области у дна валентной полосы основной вклад в плотность состояний вносят  $Cud$ -состояния. У потолка валентной полосы значительно увеличивается расщепление парциальных плотностей  $S_{is}$ - и  $S_{ip}$ -состояний, и в них выделяются три выраженных максимума.

При инкапсулировании атома Mo характер изменений в плотности электронных состояний по сравнению с чисто кремниевым кластером зависит от геометрической структуры кластера. В обоих кластерах валентная полоса сужается, причем в кластере, имеющем икосаэдрическую структуру, более значительно. В плотности валентных состояний кластера  $MoSi_{12}$ , как в случае икосаэдра так и в случае антипризмы, также выделяются две области. Различие заключается в том, что в икосаэдрическом кластере щель между этими областями составляет 4.02 eV, тогда как в кластере, имеющем структуру антипризмы, только 2.12 eV.  $Mod$ -состояния вносят практически одинаковый вклад в обе эти области.

В таблице приведены значения энергетической щели между верхней заполненной и нижней незаполненной молекулярными орбиталями (НОМО—LUMO щели). Как видно из приведенных данных, внедрение атома металла в кремниевую решетку приводит к довольно значительному уменьшению НОМО—LUMO щели: на 14 % в кластере  $CuSi_{12}$ , 8.6 % и 16.4 % в икосаэдре и антипризме  $MoSi_{12}$ , соответственно. Таким образом, самое значительное уменьшение происходит в инкапсулированном атомом молибдена кластере, имеющем структуру антипризмы.

### Выводы

1. Чисто кремниевый кластер  $Si_{12}$  имеет сложную незамкнутую структуру. При инкапсулировании атома металла достигается ус-

Таблица

Основные геометрические и энергетические характеристики кластеров: энергия связи ( $E_{cb}$ , eV/атом), ширина НОМО—LUMO щели ( $\Delta E$ , eV)

Кластер	Симметрия	$E_{cb}$ , eV/атом	$\Delta E$ , eV
$Si_{12}$	$C_s$	4.20	4.15
$CuSi_{12}$	$C_1$	5.34	3.57
$MoSi_{12}$ (икосаэдр)	$C_{3v}$	5.32	3.67
$MoSi_{12}$ (антипризма)	$C_1$	5.23	3.47

тойчивая, значительно более правильная фуллереноподобная структура.

2. В процессе оптимизации геометрии для кластера  $CuSi_{12}$  была получена икосаэдрическая структура. Для кластера  $MoSi_{12}$  получены две возможные структуры: икосаэдрическая и структура антипризмы.

3. Валентная полоса уширяется в кластере  $CuSi_{12}$  и сужается в кластере  $MoSi_{12}$ . Кроме того, в структуре валентной полосы этих кластеров выделяются две области, разделенные энергетическим промежутком.

4. Внедрение атома металла в кремниевую решетку приводит к уменьшению НОМО—LUMO щели. Самое значительное уменьшение происходит в кластере  $MoSi_{12}$  со структурой антипризмы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips J.C. // J. Chem. Phys. 1987. 87. P. 1712.
2. Beck S. M. // J. Chem. Phys. 1989. 90. P. 6306.
3. Huiira H., Miyazaki T., Kanayama T. // Phys. Rev. Lett. 2001. 86. P. 1773.
4. Kumar V., Kawazoe Y. // Phys. Rev. Lett. 2001. 87. P. 045503.
5. Kumar V., Kawazoe Y. // Phys. Rev. 2002. B87. P. 073404.
6. Khanna S.N., Rao B.K., Jena P. // Phys. Rev. Lett. 2002. 89. P. 016803.
7. Muller J., Liu B., Shvartsburg A. A., Ogut S. // Phys. Rev. Lett. 2000. 85. P. 1666.
8. Astruc Hoffmann M., Wriggle G., Issendorff B. v., Muller J., Gantefor G., Haberrland H. // The European Physical Journal. 2001. D16. P. 9.
9. Stewart J. J. P. // J. Comput. Chem. 1989. 10. P. 209.
10. Stewart J. J. P. // J. Comput. Chem. 1989. 10. P. 221.