Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1161-2
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственный университет, 2016

УДК 538.91+54-123+519.65

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ $Bi_{(N-n)}Sb_n$

Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов
ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева»
302026, Орел, ул. Комсомольская, д. 95
O.I.Markov@mail.ru

Аннотация: В статье приведены результаты квантово-химического моделирования кластеров висмут-сурьма $Bi_{(N-n)}Si_n$. Рассчитаны физико-химические характеристики кластеров различных составов.
Ключевые слова: кластер, висмут, сурьма, переход полупроводник-полуметалл.

Поиск перспективных веществ ведется по разным направлениям, что требует больших затрат времени, материалов и средств, поэтому прогнозирование свойств вещества требует строгих теоретических основ. Это связано еще с тем, что оптимизация физических процессов и поиск новых эффективных технологий требуют подробной и точной информации о свойствах веществ – геометрическом и электронном строении, энергетических и термодинамических параметрах. Исходя из указанных требований, необходимая информация о свойствах вещества может быть получена на базе комбинации эффективных расчетных методик, использующих экспериментальные данные. Экспериментальное определение свойств для многих веществ затруднено, поэтому всё больше внимание уделяется физико-математическим моделям, которые значительно расширяют возможности эксперимента. Управляя размерами и формой наноструктур, материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики [1].

Большие надежды на повышение термоэлектрической добротности, связывают с созданием наноструктурированных материалов [1, 2]. Наноразмерные структуры висмута представляют несомненный практический интерес из-за их перспективных термоэлектрических и оптических свойств. Используя наноструктурирование, можно конструировать материалы на основе висмута с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Одним из препятствий широкого применения полуметалла висмута в термоэлектричестве является слабое перекрытие зон валентной и проводимости. Для существенного роста термоэлектрической эффективности необходимо уменьшить перекрытие зон или лучше создать энергетическую щель, т.е. перевести висмут в полупроводниковое состояние. Это возможно сделать в низкоразмерных структурах за счет размерного квантования

Исследовать свойства наноструктурированных материалов нужно с изучения свойств кластеров. Изучение нанокластеров представляет интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и практических приложений. Свойства кластеров могут значительно отличаться от физико-химических свойств твердых тел, жидкостей или газов, построенных из тех же исходных атомов и молекул, что позволяет рассматривать их как новую фазу вещества. Многообразие свойств нанокластеров определяется различными факторами. Главным фактором изменения свойств кластера являются качественные изменения электронного спектра. На данный момент экспериментальное исследование структуры и свойств кластеров задача весьма сложная. Поэтому единственным методом исследования является численное моделирование. Создавая комплекс данных по структурам и энергиям кластеров, можно проследить эволюцию энергетического спектра в кластерах. В данном случае интерес представляет исследование влияния структурных особенностей кластера на ширину запрещенной щели, определяющей его физические свойства. Целью данной работы является изучение нанокластеров висмут-сурьма, установление взаимосвязи между структурой кластера и его энергетическим спектром с перспективой создания высокоэффективного термоэлектрического материала. Данная статья является продолжением работ по квантово-химическому моделированию нанокластеров на основе висмута [3-5]. Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены полуэмпирическим методом PM3, методом Хартри-Фока (HF), а также в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала B3LYP, сочетающим трехпараметровый обменный функционал Бекке [6] и корреляционный функционал Ли, Янга и Пара [7]. Использовался базисный набор CEP-121G [8], выбор которого связан с природой исследуемого элемента. Расчеты проведены в программном пакете Gaussian 03W [9].

На первом этапе моделирования рассматривались кластеры висмута Bi_N, где N – количество атомов в кластере $(8,50)$. Поскольку массивный монокристалл висмута имеет слоистое строение, изначально предполагалась слоевая трехмерная структура кластеров висмута. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута, т.е. химически устойчива. На рис. 1 приводится геометрическая конфигурация рассмотренных кластеров висмута Bi_8, Bi_{50}.

Дальнейшее развитие обозначенной выше проблемы состоит в создании управляющего фактора в виде изовалентных атомов. Наиболее изучены массивные сплавы висмут-сурьма [11]. Они образуют непрерывные твердые растворы. При этом происходит перестройка зонной

структуры с возникновением полупроводниковой области. Немаловажным положительным обстоятельством является снижение теплопроводности твердых растворов. Поскольку массивные монокристаллы сплава висмут-сурьма имеют то же кристаллографическое строение, то в основу расчета была положена та же структура их кластеров. Соответственно предполагалось, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута или сурьмы, т.е. химически устойчива. В расчетах использовались кластеры висмута $Bi_{(8\text{-}n)}Si_n$, где n – количество атомов сурьмы $(n = 0,...,8)$ и $Bi_{(50\text{-}n)}Si_n$ $(n = 0, 9, 20, 30, 50)$. Для определения ΔE в качестве начальных условий задавалась оптимальная геометрическая структура кластера, аналогичная кластерам висмута Bi_8 и Bi_{50} (см. рис. 1).

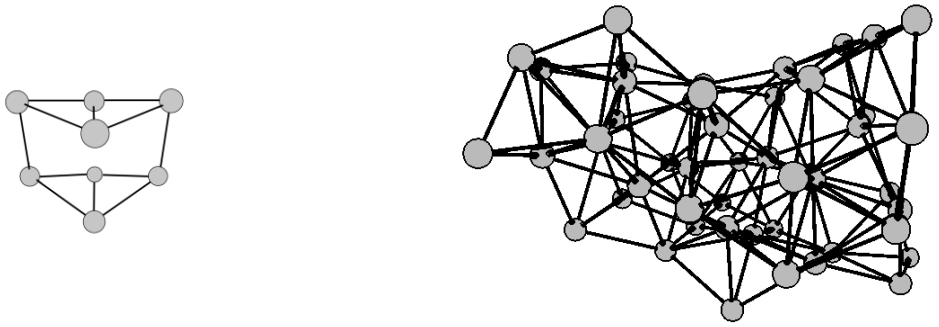

Рис. 1. Геометрические конфигурации кластеров Bi_8 и Bi_{50}.

Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов сурьмы в кластере, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на рис. 2. Кривая 1, полученная полуэмпирическим методом (PM3) и кривая 2, рассчитанная методом HF показывают, что малые кластеры $Bi_{(8\text{-}n)}Si_n$ представляют собой изоляторы. Для кластеров богатых висмутом зависимости запрещенной зоны, полученные методами PM3 и HF несколько отличны. В области средних составов наблюдается почти идеальное качественное и количественное соответствие. Со стороны сурьмы прослеживается качественная корреляция поведения кривых. В целом можно ожидать диэлектрических свойств материалов на базе этих кластеров.

Переход к большим кластерам висмут-сурьма приводит к уменьшению энергетического зазора и переходу в полупроводниковую область. Лучшая корреляция между расчетными методами PM3 и Хартри-Фока наблюдается для кластеров $Bi_{(50\text{-}n)}Si_n$. Зависимости при этом становятся более монотонные и с меньшим разбросом значений энергии. В целом для кластера $Bi_{(50\text{-}n)}Si_n$ наблюдается тенденция возрастания

энергетического зазора от висмута к сурьме. Изменение ширины запрещенной зоны в интервале одного электрон-вольта уже создает широкие возможности для инженерии наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе кластеров висмут-сурьма.

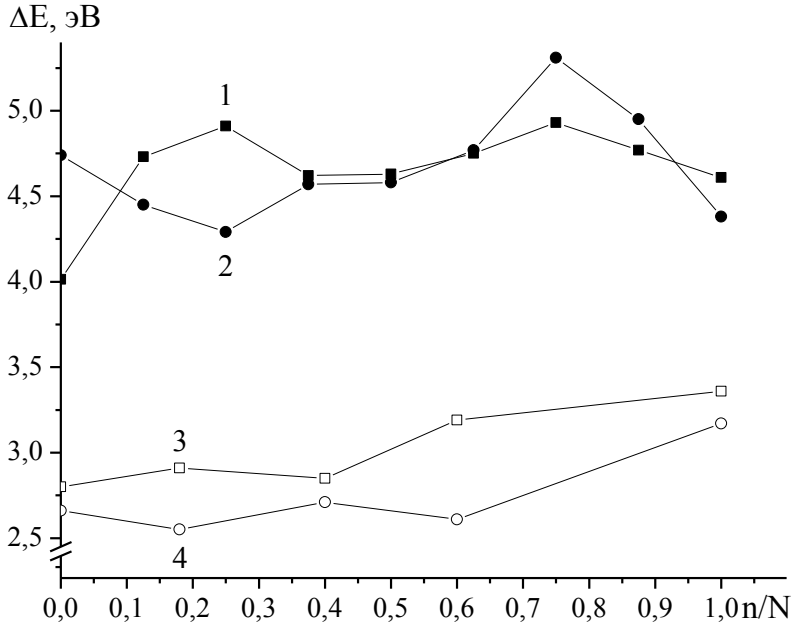

Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны от относительного числа атомов сурьмы в кластере $N = 8$ (кривые 1, 2), $N = 50$ (кривые 3, 4): 1, 3 – расчет методом PM3; 2, 4 – методом HF.

Выводы

В заключение следует отметить, что определены оптимальные структуры и энергетические спектры кластеров. Полученные с использованием квантово-химических методов расчета энергетические характеристики кластеров висмут-сурьма с $N = 8$ позволяют сделать вывод, что рассчитанные нанокластеры висмута имеют широкую энергетическую щель и находятся в диэлектрическом состоянии. Кластеры с $N = 50$ можно уже отнести к широкозонным полупроводникам. Такие кластеры могут быть использованы в качестве наноструктурных элементов при конструировании наноструктурированных термоэлектрических материалов.

Уменьшение числа атомов висмута в кластере $N = 50$ приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и создает управляющий фактор. На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что введение атомов сурьмы в кластер, может использоваться для изменения их зонной структуры, а, следовательно, и для управления физико-химическими свойствами кластеров и наноструктурированных на их основе материалов.

Таким образом, можно отметить, что широкие перспективы открывает использование в конструировании кластеров изовалентных атомов сурьмы. Создание базы данных, полученных на совокупности моделей кластеров висмут-сурьма широкого спектра, позволит прогнозировать функциональные характеристики еще неисследованных наноматериалов на их основе и определять параметры технологий создания наноматериалов с заранее заданными свойствами.

Библиографический список:

1. Наноструктурные материалы / под ред. Р. Ханника, А. Хилл; пер. с англ. А.А. Шустикова. - М.: Техносфера, 2009. – 488 с.
2. **Goldsmid, H.J.** Bismuth – the thermoelectric materials of the future? / H.J. Goldsmid // XXV International Conference on Thermoelectrics: Conference proceedings, Wien, Austria (6-10 August 2006). – Wien, 2006. – P. 5-10.
3. **Грибанов, Е.Н.** Квантово-химическое моделирование кластеров висмута / Е.Н. Грибанов, О. И. Марков, Ю. В. Хрипунов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. – С. 27-32.
4. **Грибанов, Е.Н.** Когда висмут становится полуметаллом? / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Российские нанотехнологии. – 2011. – № 9-10. – С. 89-91.
5. **Грибанов, Е.Н.** Расчет кластеров висмута квантово-химическими методами / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 40-46.
6. **Becke, A.D.** Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Physical Review A. – 1988. – V. 38. – I. 6. – P. 3098-3100.
7. **Lee, C.** Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Physical Review B. – 1988. – V. 37. – I. 2. – P. 785-789.
8. **Stevens, W.J.** Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms / W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien // Canadian Journal of Chemistry. – 1992. – V. 70. – № 2. – P. 612-630.
9. **Frisch, M.J.** Gaussian 03, Revision B-03 [Электронный ресурс] / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. - режим доступа: http://www.gaussian.com, свободный.
10. **Грибанов, Е.Н.** Моделирование кластеров $Bi_{(8-n)}Si_n$ / Е.Н. Грибанов, О. И. Марков, Ю. В. Хрипунов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 95-100.
11. **Грабов, В.М.** Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе: учебное пособие / В.М. Грабов, В.А. Комаров, И.И. Худякова, В.А. Яковлева. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – 293 с.