NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC HÌNH HỌC CỦA CLUSTER Si_{12} PHA TẠP NGUYÊN TỬ As

• Ngô Thị Hồng Tâm(*), Phạm Minh Nguyệt(*), Đinh Nguyễn Trọng Nghĩa(*)

Tóm tắt

Bài báo này thực hiện tối ưu hóa cấu trúc cluster Si_{12} có pha tạp nguyên tử As, với số lượng nguyên tử pha tạp là 1, 2 và 3 để xác định các isomer có năng lượng thấp nhất. Phương pháp tính toán thực hiện là phương pháp phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory - DFT) với phiếm hàm được chọn là B3LYP, rất phù hợp với cluster Si. Từ đó, độ bền tương đối của các isomer này và cluster Si thuần túy được đánh giá thông qua năng lượng liên kết. Kết quả tính toán cho thấy Cluster Si_{12} khi pha tạp 2 nguyên tử As là bền nhất so với cluster Si_{12} thuần túy và pha tạp các số lượng nguyên tử As khác.

Từ khóa: Cluster Si, phương pháp DFT, cấu trúc hình học, cluster Silic pha tạp Asen, năng lượng liên kết.

1. Giới thiệu

Cluster của các nguyên tố bán dẫn đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học do các tính chất vật lý và hóa học đặc biệt của chúng [2], [4]. Cụ thể, cluster Si được nghiên cứu nhiều do sở hữu các tính chất có thể ứng dụng cho ngành công nghiệp vi điện tử hiện đại [1]. Các tính chất của cluster Si được nghiên cứu bằng cả lý thuyết và thực nghiệm. Tuy nhiên, do sự kém bền về nhiệt của cluster Si thuần túy, các nhà khoa học đã thực hiện pha tạp các nguyên tử của kim loại chuyển tiếp để đạt được cluster Si bền vững hơn. Ví dụ như cluster MSi_{16} (M = Sc, Ti và V) có tính đối xứng và bền hơn cluster Si thuần túy [6]. Các cluster này cũng đã được nghiên cứu lý thuyết để tạo thành các cấu trúc hetero-oligomer bền vững $ScSi_{16}$-VSi_{16} và $ScSi_{16}$-$TiSi_{16}$-VSi_{16} [5]. Các nguyên tố chính cũng cho thấy ảnh hưởng đến sự bền vững của các cluster Si có pha tạp. Anion cluster Si_9B^- và cation cluster $Si_{10}B^+$ có cấu hình electron thỏa mãn lớp ngoài cùng với 40 và 42 electron nên tăng độ bền của chúng [7]. Nghiên cứu cấu trúc của các cluster Si pha tạp C cho thấy cấu trúc hình học các cluster Si_nC có sự khác biệt đôi chút so với cluster Si_{n+1} nguyên thủy [10].

Trong các nguyên tố nhóm chính, Asen được quan tâm đặc biệt. As thuộc nhóm V trong khi Si thuộc nhóm IV, nên As cũng tương đương như anion Si^-. Tuy nhiên, những nghiên cứu về tính chất điện tử cũng như hình học của cluster Si pha tạp As rất ít. Bài báo này thực hiện tính toán cấu trúc hình học để xác định các isomer bền nhất của cluster Si_{12} có pha tạp 1, 2 và 3 nguyên tử As. Sau đó, để đánh giá độ bền của cấu trúc này, năng lượng liên kết được tính toán và so sánh với năng lượng liên kết của cluster Si nguyên thủy. Các kết quả này chính là tiền đề để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo liên quan đến cluster Si pha tạp As.

2. Phương pháp tính toán

Tất cả các tính toán trong bài báo này được thực hiện bởi phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) với phiếm hàm B3LYP và được thực hiện bởi gói phần mềm Gaussian 09 [3]. Phiếm hàm này đã được sử dụng rộng rãi cho các cluster của nguyên tố silic và mang lại các kết quả phù hợp với thực nghiệm cũng như các tính toán có độ chính xác cao. Nguyễn Minh Thọ và cộng sự cũng đã thực hiện tính toán với nhiều phiếm hàm khác nhau cho các cluster Si và cho thấy phiếm hàm này khá phù hợp so với thực nghiệm và gần như có thể so sánh được với phương pháp chính xác rất cao là coupled-cluster (CCSD) dù thời gian tính toán ngắn hơn [9]. Các cấu trúc hình học ban đầu được khởi tạo bằng một thuật toán ngẫu nhiên có chọn lọc [7]. Các cấu trúc này sẽ được tối ưu hóa hình học bằng tập cơ sở B3LYP/6-31G, sau đó những cấu trúc có năng lượng thấp nhất sẽ được tối ưu hóa lại lần nữa với cùng phiếm hàm nhưng với tập cơ sở lớn hơn B3LYP/6-311+G(d) để xác định cấu trúc bền. Sử dụng thuật toán này rất hiệu quả trong các trường hợp tính toán với nhiều nguyên tử pha tạp và cluster có số lượng nguyên tử khá lớn vì trong

(*) Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh.

các trường hợp như vậy số lượng cấu trúc ban đầu rất nhiều. Thuật toán ngẫu nhiên có chọn lọc giúp loại bỏ được các cấu trúc ban đầu trùng nhau do sự đối xứng không gian của các nguyên tử. Vì vậy, thuật toán rất hiệu quả trong trường hợp tính toán cấu trúc gồm nhiều nguyên tử, mà số lượng cấu trúc hình học ban đầu của chúng khá lớn.

3. Kết quả và thảo luận

Trong bài báo sử dụng kí hiệu $Si_{12}As_x$-y tương ứng với cluster gồm 12 nguyên tử Si pha tạp với x (x = 1, 2, 3) nguyên tử As ở trạng thái trung hòa, y là số thứ tự các cấu trúc của cluster đã tính toán. Do số lượng đồng phân khá lớn, nên bài báo chỉ trình bày các đồng phân bền nhất (có năng lượng thấp nhất).

Đồng phân bền nhất của một cấu trúc cluster được xác định dựa trên năng lượng toàn phần của đồng phân (là kết quả tính toán của phương pháp DFT). Cấu trúc nào có năng lượng càng thấp thì càng bền.

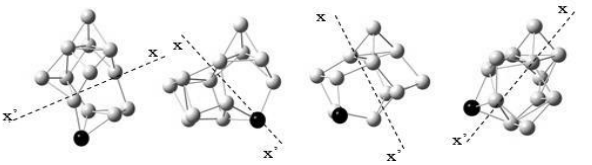
3.1. Cluster $Si_{12}As_1$

Bảng 1 trình bày năng lượng toàn phần (E) của 4 đồng phân bền nhất của cluster $Si_{12}As_1$ và độ chênh lệch năng lượng của đồng phân so với năng lượng nhỏ nhất (ΔE). Qua đó, cấu trúc $Si_{12}As_1$-98 có năng lượng nhỏ nhất vì vậy có thể dự đoán rằng đây là cấu trúc bền nhất của cluster Si_{12} pha tạp 1 nguyên tử As. Tuy nhiên, các cấu trúc khác như $Si_{12}As_1$-144, $Si_{12}As_1$-69 và $Si_{12}As_1$-49 với độ chênh lệch năng lượng thấp (< 0,1 eV), do đó cũng phải xem xét kỹ trong các tính toán tiếp theo vì phải kể đến sai số của phép tính DFT.

Bảng 1. Năng lượng của 4 cấu trúc bền nhất của cluster 12Si pha tạp với 1As

Cấu trúc	E (eV)	ΔE (eV)
$Si_{12}As_1$-98	-155376,90110	0
$Si_{12}As_1$-144	-155376,89260	0,00854
$Si_{12}As_1$-69	-155376,88890	0,01224
$Si_{12}As_1$-49	-155376,83180	0,06928

Kết quả tính toán còn thu được dạng hình học của 4 cấu trúc $Si_{12}As_1$ bền nhất đã nhắc đến ở trên: các nguyên tử Si và As tạo ra cấu trúc gần như đối xứng nhau qua trục xx' và có dạng phân tầng, phía trên là một tứ diện, các nguyên tử khác sắp xếp thành các tầng phía dưới như Hình 1:



$Si_{12}As_1$-98 $Si_{12}As_1$-144 $Si_{12}As_1$-69 $Si_{12}As_1$-49

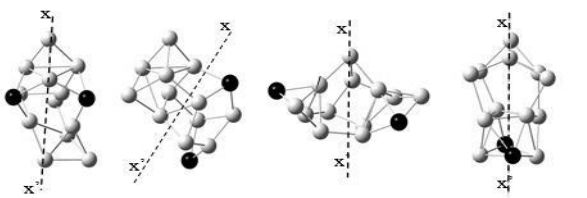
Hình 1. Dạng hình học của 4 cấu trúc $Si_{12}As_1$ bền nhất (xếp theo thứ tự độ bền giảm dần từ trái qua phải) với quả bóng trắng là nguyên tử Si, quả bóng đen là nguyên tử As

3.2. Cluster $Si_{12}As_2$

Với Cluster $Si_{12}As_2$, 4 cấu trúc bền nhất được cho ở Bảng 2. Kết quả cho thấy cấu trúc $Si_{12}As_2$-100 có năng lượng nhỏ nhất nên có thể dự đoán rằng đây là cấu trúc bền nhất của cluster Si_{12} pha tạp 2 nguyên tử As. Và ở Hình 2 là dạng hình học của 4 cấu trúc $Si_{12}As_2$ bền nhất: các nguyên tử Si và As tạo ra cấu trúc gần như đối xứng nhau qua trục xx'; cấu trúc $Si_{12}As_2$ vẫn có dạng phân tầng như các cấu trúc $Si_{12}As_1$, hai nguyên tử As được pha tạp trong cluster có xu hướng tạo ra các đối xứng tốt hơn trường hợp chỉ có một nguyên tử.

Bảng 2. Năng lượng của 4 cấu trúc bền nhất của cluster Si_{12} pha tạp với 2As

Cấu trúc	E (eV)	ΔE (eV)
$Si_{12}As_2$-100	-216219,75980	0
$Si_{12}As_2$-167	-216219,73630	0,02353
$Si_{12}As_2$-99	-216219,68600	0,07384
$Si_{12}As_2$-91	-216219,54250	0,21732



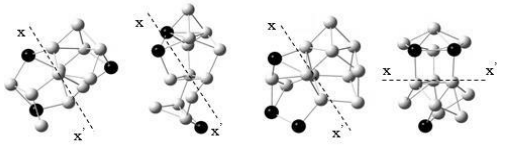
$Si_{12}As_2$-100 $Si_{12}As_2$-167 $Si_{12}As_2$-99 $Si_{12}As_2$-91

Hình 2. Dạng hình học của 4 cấu trúc $Si_{12}As_2$ bền nhất (xếp theo thứ tự độ bền giảm dần từ trái qua phải) với quả bóng trắng là nguyên tử Si, quả bóng đen là nguyên tử As

3.3. Cluster $Si_{12}As_3$

Bảng 3. Năng lượng của 4 cấu trúc bền nhất của cluster Si_{12} pha tạp với 3As

Cấu trúc	E (eV)	ΔE (eV)
$Si_{12}As_3$-182	-277061,98120	0
$Si_{12}As_3$-95	-277061,78660	0,19459
$Si_{12}As_3$-156	-277061,65190	0,32933
$Si_{12}As_3$-198	-277061,64570	0,33552



$Si_{12}As_3$-182 $Si_{12}As_3$-95 $Si_{12}As_3$-156 $Si_{12}As_3$-198

Hình 3. Dạng hình học của 4 cấu trúc $Si_{12}As_3$ bền nhất (xếp theo thứ tự độ bền giảm dần từ trái qua phải) với quả bóng trắng là nguyên tử Si, quả bóng đen là nguyên tử As

Dựa vào Bảng 3, cấu trúc $Si_{12}As_3$-182 là cấu trúc bền nhất của cluster Si_{12} pha tạp 3 nguyên tử As vì có năng lượng nhỏ nhất. Ở Hình 3 dưới đây là dạng hình học của 4 cấu trúc $Si_{12}As_3$ bền nhất đã nói ở trên: với xx' được xem như là trục đối xứng của các nguyên tử. Một nguyên tử As pha tạp thêm làm xáo trộn các cấu trúc $Si_{12}As_2$ và làm giảm tính đối xứng mặc dù vẫn giữ được cấu trúc phân tầng.

3.4. So sánh độ bền của các cluster Si_{12}

Theo kết quả trình bày ở trên, đã tìm được cấu trúc bền vững của $Si_{12}As_x$. Bây giờ chúng ta sẽ so sánh độ bền của cluster Si_{12} thuần túy với các cluster Si_{12} có pha tạp As ($Si_{12}As_1$-98, $Si_{12}As_2$-100, $Si_{12}As_3$-182).

Độ bền tương đối của các cấu trúc cũng có thể được khám phá trên cơ sở năng lượng liên kết trung bình (E_b) (độ hụt năng lượng khi liên kết các nguyên tử riêng lẻ thành 1 khối cấu trúc). E_b càng lớn thì năng lượng cần thiết để phá vỡ các liên kết trong cấu trúc càng lớn nên cấu trúc càng bền vững. E_b có thể được định nghĩa như sau:

$$E_b(Si_{12}As_x) = \frac{12.E(Si) + x.E(As) - E(Si_{12}As_x)}{12 + x} \quad (1)$$

$$E_b(Si_{12}) = \frac{12E(Si) - E(Si_{12})}{12} \quad (2)$$

trong đó E(Si), E(As), $E(Si_{12}As_x)$ và $E(Si_{12})$ lần lượt là năng lượng toàn phần của nguyên tử Si, nguyên tử As, cluster $Si_{12}As_x$ và cluster Si_{12} ở trạng thái cơ bản. Các năng lượng toàn phần được tính toán thông qua phương pháp DFT với phiếm hàm B3LYP. Kết quả thu được ở Bảng 4.

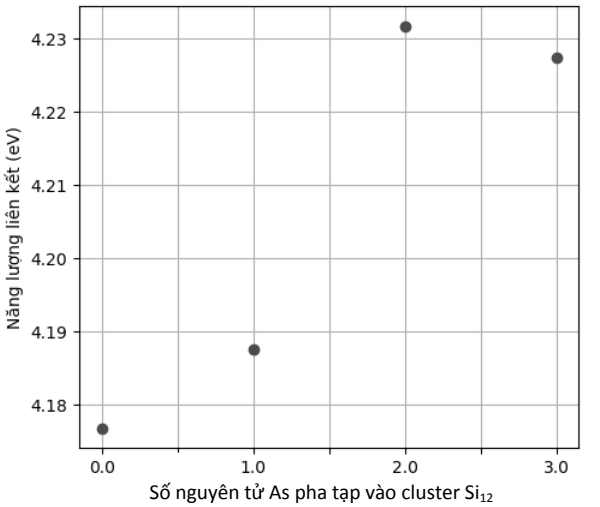
Bảng 4. Năng lượng của Si, As, Si_{12} được tính bằng phương pháp DFT

Cấu trúc	Năng lượng toàn phần E (eV)
Si	-7873,70061
As	-60838,05458
Si_{12}	-94534,52888

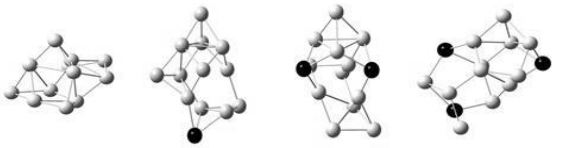
Tính toán theo (1) và (2) thu được năng lượng liên kết trung bình của các cluster như Bảng 5.

Bảng 5. Năng lượng liên kết trung bình của các cluster Si_{12}, $Si_{12}As_1$, $Si_{12}As_2$ và $Si_{12}As_3$ tính toán với các cấu trúc bền nhất

Cấu trúc	Năng lượng liên kết trung bình E_b (eV)
Si_{12}	4,17680
$Si_{12}As_1$-98	4,18763
$Si_{12}As_2$-100	4,23167
$Si_{12}As_3$-182	4,22734



Hình 4. Đồ thị biểu diễn năng lượng liên kết trung bình của các cluster Si_{12} không pha tạp và có pha tạp 1, 2, 3 nguyên tử As



$Si_{12}As_0$-57 $Si_{12}As_1$-98 $Si_{12}As_2$-100 $Si_{12}As_3$-182

Hình 5. Dạng hình học cấu trúc của Si_{12}, $Si_{12}As_1$-98, $Si_{12}As_2$ -100 và $Si_{12}As_3$-182

Kết quả ở Bảng 5 và Hình 4 cho thấy: các cluster Si_{12} pha tạp As đều có cấu trúc bền vững hơn cluster Si_{12} không pha tạp và cấu trúc cluster Si_{12} pha tạp 2As là bền nhất so với cluster Si_{12} pha tạp 1 hay 3 nguyên tử As.

Ngoài ra ở Hình 5 cho thấy sự phát triển về cấu trúc từ cluster Si_{12} thuần túy đến cluster Si_{12} gắn thêm 1As rồi 2As và đến 3As: nguyên tử As được pha vào cluster Si_{12} thuần túy sẽ tạo nên cấu trúc phân tầng rõ hơn; khi pha thêm một nguyên tử As, cluster $Si_{12}As_2$ thể hiện tính đối xứng rõ nét; tuy nhiên, nếu pha tạp thêm một nguyên tử As nữa, cấu trúc $Si_{12}As_3$ bị giảm tính đối xứng và theo tính toán cũng không bền bằng cluster Si_{12} pha tạp 2 nguyên tử As.

4. Kết luận

Bằng phương pháp DFT, các cấu trúc hình học bền vững của cluster Si_{12} pha tạp các nguyên tử As và năng lượng liên kết riêng của chúng đã được xác định. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi pha tạp 2 nguyên tử As vào cluster Si_{12} sẽ tạo ra một cấu trúc bền nhất so với các cách pha tạp khác và cluster Si_{12} thuần túy. Đây là bước khởi đầu cho việc nghiên cứu tính chất và ứng dụng của các cluster Si có pha tạp As./.

Tài liệu tham khảo

[1]. L. X. Benedict, A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli, J. E. Klepeis, J. Y. Raty, O. Pankratov (2003), "Calculation of optical absorption spectra of hydrogenated Si clusters: Bethe-Salpeter equation versus time-dependent local-density approximation", *Physical Review B,* (68), 085310.

[2]. R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston (2008), "Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles", *Chemical Reviews,* (108), p. 845-910.

[3]. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Buran, J. M. Millam, et al. (2009), *Gaussian 09 Revision: B.01*, Gaussian Inc., Wallingford, Connecticut, USA.

[4]. P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke (2008), "Structures of neutral Au_7, Au_{19} and Au_{20} clusters in the gas phase", *Science,* (321), p. 674-676.

[5]. T. Iwasa, A. Nakajima (2012), "Electronic and optical properties of a superatomic heterodimer and trimer: $Sc@Si_{16}$–$V@Si_{16}$ and $Sc@Si_{16}$–$Ti@Si_{16}$–$V@Si_{16}$", *The Journal of Physical Chemistry C,* (116), p. 14071-14077.

[6]. Kiichirou Koyasu, Minoru Akutsu, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima (2005), "Selective Formation of MSi_{16} (M = Sc, Ti, and V)", *Journal of American Chemical Society,* 127 (14), p. 4998-4999.

[7]. T. B. Tai, M. T. Nguyen (2011), "A stochastic search for the structures of small germanium clusters and their anions: enhanced stability by spherical Aromaticity of the Ge_{10} and Ge_{12}^{2-} Systems", *Journal of chemical Theory and computation,* (7), p. 1119-1130.

[8]. N. M. Tam, T. B. Tai, M. T. Nguyen (2012), "Thermochemical parameters and growth mechanism of the boron-doped silicon clusters, Si_nB_q with n = 1–10 and q = -1, 0, +1", *The Journal of Physical Chemistry C,* (116), p. 20086-20098.

[9]. Nguyen Minh Tam, Minh Tho Nguyen (2013), "Heats of formation and thermochemical parameters of small silicon clusters and their ions Si_n with n = 2–13", *Chemical Physics Letters,* (584), p. 147-154

[10]. N. X. Truong, M. Savoca, D. J. Harding, A. Fielicke, O. Dopfer (2015), "Vibrational spectra and structures of Si_nC clusters (n = 3–8)", *Physical Chemistry Chemical Physics,* (17), p. 18961-18970.

GEOMETRY STRUCTURE OF Si_{12} CLUSTERS DOPED BY ONE As ATOM

Summary

In this article, optimization of Si_{12} clusters structure doped by one, two and three As atoms was performed to determine the lowest energy isomers. The density functional theory (DFT) method was used with the hybrid B3LYP functional very suitable for the Si cluster. Accordingly, the relative strength of these isomers and the pure Si clusters were assessed by calculating their binding energy. The results show that the two-As-atom-doped Si_{12} cluster is strongest compared with the pure Si_{12} cluster and Si_{12} clusters doped by one or three As atoms.

Keywords: Silicon cluster, DFT method, geometry structure, arsenic doped silicon cluster, binding energy.

Ngày nhận bài: 22/5/2018; Ngày nhận lại: 21/6/2018; Ngày duyệt đăng:02/8/2018.