



Кластеры висмута до сих пор не пользовались вниманием исследователей. Представляет интерес эволюция от отдельных электронных состояний атома до появления энергетических полос, изменение структуры электронных зон и влияние трансформации структуры зон на изменение энергетической щели между зонами. Увеличение размера кластера висмута ведет к появлению энергетических зон вместо отдельных уровней, усложнению структуры и ширины зоны, и, соответственно, к уменьшению ширины щели запрещенных энергий. В процессе формирования полуметаллических свойств висмута должно реализоваться безщелевое состояние, для которого характерна чрезвычайно высокая чувствительность электронной подсистемы к внешним воздействиям. Если проследить переход от единичных атомов к нанокластерам, а затем к массивному веществу, то можно сделать заключение о том, как изменяется функция плотности состояний от дельтаобразной для отдельных уровней электронов в случае малых нанокластеров до корневой энергетической зависимости для массивного кристалла.

Понимание закономерностей трансформации энергетической структуры и влияния этих изменений на физические свойства позволит не только получить фундаментальные знания о веществе, но и использовать их в прикладных целях. Нанокластеры висмута представляют несомненный практический интерес из-за их перспективных термоэлектрических и оптических свойств. Возможности широкого использования висмута, в частности в термоэлектричестве, по мнению ведущих ученых, являются многообещающими [1]. Одним из препятствий для широкого применения полуметалла висмута в термоэлектричестве является слабое перекрытие энергетических зон - валентной и проводимости. Для существенного роста термоэлектрической эффективности необходимо уменьшить перекрытие зон или, что еще лучше, создать энергетическую щель, т.е. перевести висмут в полупроводниковое состояние. В нанокластерах зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные полуметаллические частицы могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов и формы кластера.

Большие надежды на повышение термоэлектрической эффективности, связывают с созданием наноструктурированных материалов. Ценность наноструктурированных материалов определяется размерными эффектами, обусловленными наличием в них кристаллитов и кластеров. Уже известно [2], что, применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Изучение фундаментальных свойств наноразмерных структур связано с перспективами использования результатов исследования для создания объемных материалов с заданными характеристиками. В частности, наноструктуры с туннельно-прозрачными барьерами могут представлять интерес как эффективные термоэлектрики. Целью настоящей работы является исследование эволюции энергетических характеристик нанокластеров висмута методами квантовой химии.

Кластеры - мельчайшие агрегаты атомов, обладающие особыми физико-химическими свойствами, которые могут значительно отличаться от свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов и молекул, что позволяет рассматривать их как новую фазу вещества. Особые свойства нанокластеров являются следствием масштабных и квантовых эффектов [2]. Изменения количественных параметров приводят к переходу «количество-качество», причем эта зависимость может носить сложный характер. При этом их физические характеристики существенно зависят от сорта и числа атомов, составляющих кластер, поскольку при этом изменяется как зонная структура, так и картина заполнения электронами энергетических уровней. Являясь промежуточным звеном между молекулами и массивными телами, кластеры

характеризуются энергией ионизации, сродством к электрону, энергией диссоциации с одной стороны и шириной разрешенной и запрещенной энергетической зоны с другой.

Возможность моделирования кластеров и расчета их физических и физико-химических свойств дают методы квантовой химии. Их можно разделить на эмпирические, полуэмпирические и первопринципные. Первая группа методов обычно подразумевает использование классических потенциалов. Эти методы являются наиболее быстрыми и наименее точными. Полуэмпирические способы являются упрощением квантовомеханических уравнений и характеризуются необходимостью введения параметров, определяемых из экспериментов. Современная квантовая химия образована двумя моделями: независимых электронов, являющейся основой метода Хартри - Фока (HF) и методе функционала плотности (DFT), основанном на теореме Хоенберга - Кона о том, что полная энергия системы является функцией электронной плотности. Метод Хартри - Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Он широко используется в квантовой химии, но поскольку менее пригоден для систем с большой плотностью электронов, то в случае висмута это может иметь существенное значение. Альтернативный ему метод функционала плотности, наиболее распространенный в материаловедении вычислительный метод, применяется к широкому классу веществ, в том числе к металлам и полупроводникам. Недостатком данного метода является зависимость результатов расчета от конкретного выбора обменно-корреляционного потенциала. Общим недостатком этих подходов является то, что из-за ограниченности мощности современных вычислительных средств выполнить первопринципные квантово-химические расчеты для систем, состоящих из большого числа атомов, не представляется возможным.

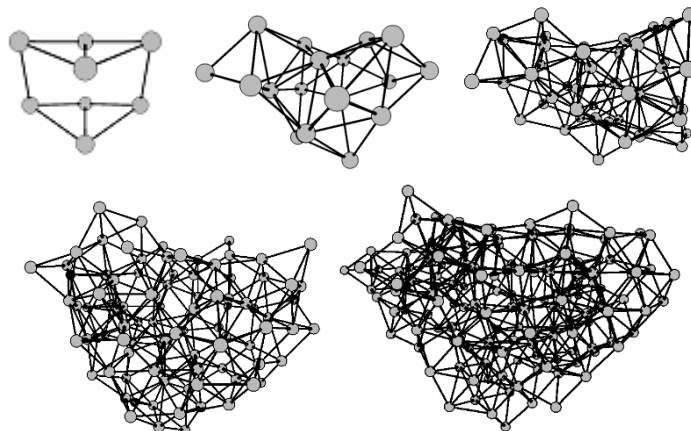
## 2. Результаты моделирования и обсуждение

Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены методом Хартри - Фока, а также в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала B3LYP, сочетающим трехпараметровый обменный функционал Бекке [3] и корреляционный функционал Ли, Янга и Пара [4]. Использовался базисный набор CEP-121G [5], выбор которого связан с природой исследуемого элемента. Квантово-химические расчеты проводились с использованием универсального пакета квантово-химических программ Gaussian 03W [6].

Первый этап расчетов состоял в оптимизации геометрии кластеров, т.е. отыскании геометрии атомной системы с минимальной энергией. В целях экономии машинного времени оптимизация осуществлялась полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 [7]. Поскольку объемный монокристалл висмута имеет слоистое строение, изначально предполагалась слоистая трехмерная структура кластеров висмута. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута, т.е. химически устойчива. В расчетах использовались кластеры висмута  $Bi_N$ , где  $N$ - количество атомов (8, 18, 50, 98, 162). Геометрический вид рассчитанных стабильных кластеров с наиболее энергетически выгодной структурой представлен на Рис. 1.

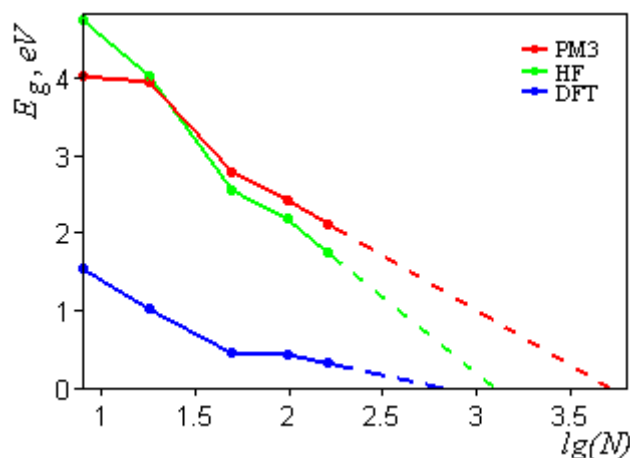
Важнейшей характеристикой кластера, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении его размеров, является энергетический зазор между зонами. Положения низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) определяют границы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно, а разность энергий НВМО и ВЗМО характеризует величину запрещенной зоны ( $E_g$ ).

Для определения  $E_g$  в качестве начальных условий задавалась оптимальная геометрическая структура кластера.



**Рис. 1.** Геометрия кластеров висмута, использованных в расчетах

Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов в кластере висмута, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на Рис. 2. Кривая, полученная полуэмпирическим методом (PM3) и кривая, рассчитанная методом Хартри - Фока неплохо коррелируют друг с другом и показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы.

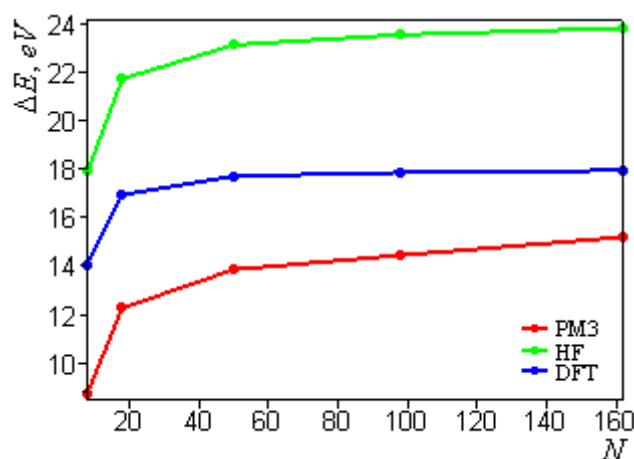


**Рис. 2.** Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере

Метод функционала плотности предсказывает меньший энергетический зазор, характерный для полупроводникового состояния. Данные различия в величине  $E_g$  можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории Хартри - Фока. Набор методов квантовой химии, используемых в настоящем исследовании, позволяет рассчитывать структуру и энергетические характеристики кластеров относительно небольших размеров, поэтому нужно использовать методы экстраполяции. Экстраполяция кривых (пунктирные линии на Рис. 2) в направлении кластеров большего размера позволяет сделать оценку области перехода кластеров висмута в безщелевое состояние, за которым наступает полуметаллическое состояние. Для кривой, полученной полуэмпирическим методом с параметризацией это  $N=5500$ , для кривой, полученной методом

Хартри - Фока,  $N=1400$  и для кривой, полученной методом функционала плотности с учетом корреляций,  $N=700$ . Абсолютно ясно, что в данном случае корректно говорить только об оценке порядка числа атомов в висмутовом кластере с безцелевым состоянием [8,9], Тем более удивительна хорошая корреляция нашей экстраполяции с данными экспериментальной работы [10], в которой установлен переход металл-полупроводник для кластеров висмута диаметром 40 нм. Оценки количества атомов висмута в кластере сферической формы диаметра 40 нм, исходя из плотности объемного висмута  $9780 \text{ кг/м}^3$ , составляют величину около 1000 атомов, что является промежуточным значением для методов HF и DFT. Это внушает дополнительную уверенность в правильности получаемых результатов моделирования.

Эволюция ширины разрешенной зоны энергий электронов представлена на Рис. 3. Наименьшую ширину разрешенной зоны предсказывает полуэмпирический метод, наибольшую – метод Хартри - Фока. Промежуточные значения дает метод плотности функционала. Характер поведения кривых для всех трех методов приблизительно одинаков. Приблизительно до 50 атомов ширина разрешенной зоны стремительно растет, затем она медленно увеличивается, приближаясь к ширине зоны в массивном монокристалле висмута.

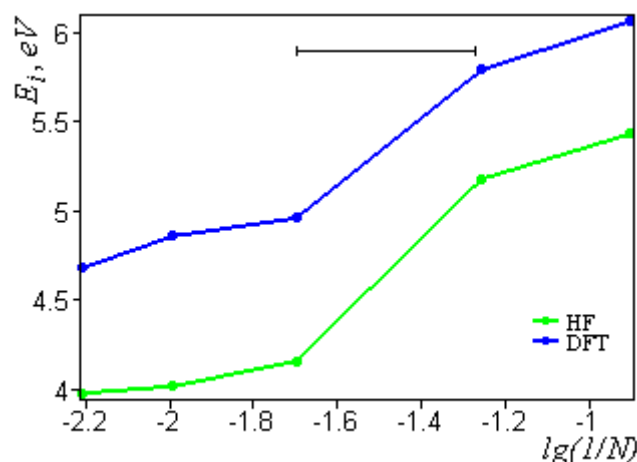


**Рис. 3.** Зависимость ширины энергии разрешенной зоны от числа атомов в кластере

Для термоэлектрических приложений важно также заранее знать является ли кластер реакционноспособным образованием, поскольку важно, чтобы его термоэлектрические свойства были стабильными в течение долгого времени. Химическая активность кластеров характеризуется энергией ионизации ( $E_i$ ). Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмута в обратной зависимости от числа атомов приведены на Рис. 4.

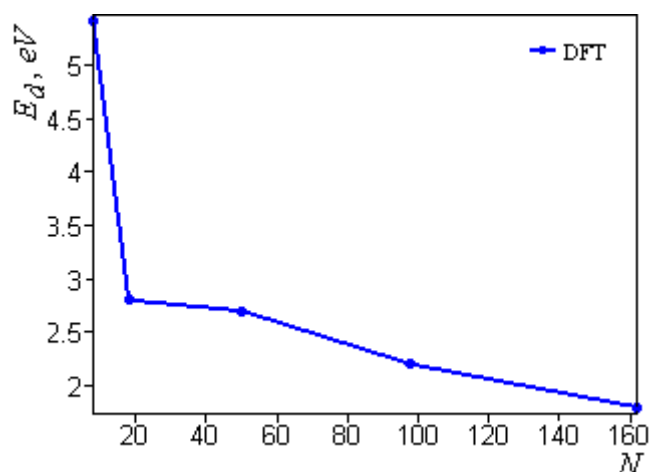
Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом Хартри – Фока, резко уменьшается для малых кластеров  $N < 50$ , затем асимптотически стремится к постоянному значению. Такое поведение характерно и для кластеров других веществ, например, кластеров ртути [2,11]. Из сравнения с этими данными можно качественно предположить, что область  $20 < N < 50$  (показана на графике) соответствует переходу металл-изолятор, но это сильно отличается от данных по расчету энергетического зазора. Кривая, полученная методом DFT имеет аналогичное поведение, но несколько большие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7.3 эВ, и работой выхода для поликристалла

висмута, равной 4.4 эВ [12]. Метод РМЗ не считается пригодным для расчета потенциалов ионизации [13], поэтому расчеты таким методом не проводились.



**Рис. 4.** Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере

Еще одной рассчитанной характеристикой, определяющей стабильность кластеров, была энергия диссоциации. Особенно большое значение энергии диссоциации имеют в термодинамике и в кинетике химических реакций. Изменение энергии, связанное с образованием и разрывом связей между атомами в кластере является важной физической величиной, характеризующей стабильность кластеров. Известно [10], что при расчете этой величины метод HF не дает удовлетворительных результатов. Методом DFT получен следующий результат (Рис. 5). Наблюдается резкое падение энергии диссоциации от  $N=8$  до  $N=18$ , затем при  $N=18 - 50$  понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение в пределах  $\sim 1$  эВ. Полученные значения энергии диссоциации для кластеров с  $N \geq 98$  достаточно хорошо согласуются с экспериментально измеренной энергией связи для массивного висмута 2.15 эВ [11].



**Рис. 5.** Зависимость энергии диссоциации от числа атомов в кластере рассчитанная методом функционала плотности

Поверхность кластера может быть модифицирована множеством способов в соответствии с требованием тех свойств, которые желательны в приложениях. В частности, интерес представляет влияние пассивации водородом на ширину щели, в связи с чем проводилось исследование гидрированных кластеров. При расчете

кластеров  $Bi_NH_m$  за основу брались те же кластеры висмута, но с присоединенными атомами водорода. На Рисунке 6 приведена геометрическая конфигурация кластера одного из кластеров  $Bi_{18}H_8$

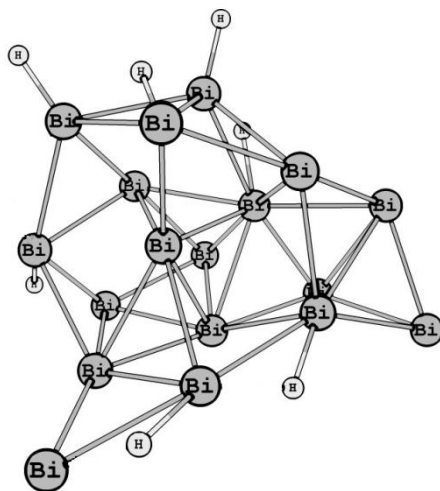


Рис. 6. Геометрическая конфигурация кластера  $Bi_{18}H_8$

Рисунок 7 дает представление о ширине запрещенной зоны гидрированных кластеров  $Bi_NH_m$  ( $Bi_{18}H_8$ ,  $Bi_{50}H_{24}$ ,  $Bi_{98}H_{40}$ ). Для сравнения приведена кривая для кластеров  $Bi_N$ . Как видно из графика, наличие водорода в составе кластеров приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Наибольшее уменьшение происходит для кластера с  $N=18$ . Установленное при пассивации водородом уменьшение ширины запрещенной зоны в электронном спектре кластеров обусловлено увеличением эффективной размерности кластеров.

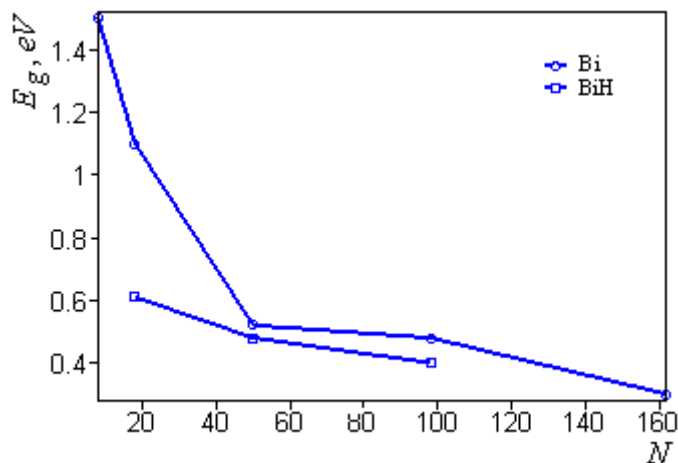


Рис. 7. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере, рассчитанная методом DFT для кластера висмута и кластеров  $Bi_NH_m$

Свойства бинарных сплавов, построенных из изовалентных атомов, могут существенно отличаться от моноатомных образований. Сплавы висмут-сурьма известны как самые эффективные ( $Z = (5-6) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ ) термоэлектрики в области температур  $T < 180K$ . Это делает их весьма привлекательными для низкотемпературных









## QUANTUM CHEMICAL MODELING BISMUTH-BASED CLUSTERS

E.N. Gribanov, O.I. Markov\*, Yu.V. Khripunov

Orel State University, Orel, Russian Federation

\*e-mail: o.i.markov@mail.ru

**Abstract.** The article presents the results of calculations of the structure and energy parameters of  $Bi_N$ :  $Bi_8$ ,  $Bi_{18}$ ,  $Bi_{50}$ ,  $Bi_{98}$ ,  $Bi_{162}$  bismuth nanoclusters using quantum chemical methods. An extrapolation estimate of the number of atoms in a cluster with a zero band gap is made. The band gap width of bismuth nanoclusters passivated by  $Bi_NH_m$  hydrogen is calculated. The results of quantum chemical modeling of  $Bi_{(N-n)}Sb_n$  bismuth-antimony clusters are presented

**Keywords:** cluster, bismuth, a transition semiconductor-semimetal, bismuth-antimony, quantum-chemical simulation, band gap width

**Acknowledgements.** No external funding was received for this study.

### References

- [1] Goldsmid HJ. Bismuth – The Thermoelectric Materials of the Future? In: *Proceedings of the XXV Int. Conf. on Thermoelectrics*. Wien, Austria; 2006. p.5-10.
- [2] Roduner E. *Size Effects in Nanomaterials*. Moscow: Tekhnosfera; 2010. (In Russian)
- [3] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*. 1988;38(6): 3098-3100.
- [4] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988;37(2): 785-789.
- [5] Stevens WJ, Krauss M, Basch H, Jasien PG. Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Can. J. Chem.* 1992;70(2): 612-630.
- [6] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA et al. *Gaussian 03, Revision B-03*. Pittsburgh: Gaussian Inc. 2003.
- [7] Minkin VI, Simkin BY, Minyaev RM. *Theory of the Structure of Molecules*. Feniks: Rostov-on-Don; 1997. (In Russian)
- [8] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. When does bismuth become a semimetal? *Nanotechnology in Russia*. 2011;6(9-10): 593-596.
- [9] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. The calculations of bismuth clusters by quantum-chemical methods. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2012;14(1): 40-46. (In-Russian)
- [10] Wang YW, Kim JS, Kim JH, Kim KS. Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006;88(14): 143106.
- [11] Suzdalev I.P.. *Nano-technology: Physical Chemistry of Nanoclusters, Nano-structures, and Nanomaterials*. Moscow: KomKniga; 2005. (In Russian)
- [12] Grigoriev IS, Meilikhov EZ. (eds.) *Handbook of Physical Quantities*. Taylor & Francis Inc.; 1996.

- [13] Stepanov NF. *Quantum Mechanics and Quantum Chemistry*. Moscow: Mir; 2001. (In Russian)
- [14] Lee S, Esfarjani K, Mendoza J, Dresselhaus MS, Chen G. Lattice thermal conductivity of Bi, Sb and Bi-Sb alloy from first principles. *Phys. Rev. B*. 2014;89(8): 85206-85215.
- [15] Shishulin AV, Fedoseev VB, Shishulina AV. Phonon Thermal Conductivity and Phase Equilibria of Fractal Bi–Sb Nanoparticles. *Technical Physics*. 2019;64(4): 512–517.