

## NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC HÌNH HỌC CỦA CLUSTER Si<sub>12</sub> PHA TẠP MỘT NGUYÊN TỬ As

Phạm Minh Nguyệt, Ngô Thị Hồng Tâm,  
Đình Nguyễn Trọng Nghĩa\*, Thái Doãn Thanh

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

\*Email: nghiadnt@cntp.edu.vn

Ngày nhận bài: 27/11/2017; Ngày chấp nhận đăng: 16/3/2018

### TÓM TẮT

Bài báo này thực hiện tối ưu hóa cấu trúc cluster Si<sub>12</sub> pha tạp một nguyên tử As 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 năng lượng liên kết của cluster Si có pha tạp một nguyên tử As là 4,18763 eV so với năng lượng liên kết của Si thuần túy là 4,176797 eV. Điều này cho thấy cluster Si có pha tạp một nguyên tử As bền hơn cluster Si thuần túy.

*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 [1-2]. 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 [3-4]. 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<sub>16</sub> (M = Sc, Ti và V) có tính đối xứng và bền hơn cluster Si thuần túy [5]. Các cluster này cũng đã được nghiên cứu lý thuyết để tạo thành các cấu trúc hetero-oligomer bền vững ScSi<sub>16</sub>-VSi<sub>16</sub> và ScSi<sub>16</sub>-TiSi<sub>16</sub>-VSi<sub>16</sub> [6]. Các nguyên tố chính cũng cho thấy ảnh hưởng đến sự bền vững của các cluster Si có pha tạp. Anion cluster Si<sub>9</sub>B<sup>-</sup> và cation cluster Si<sub>10</sub>B<sup>+</sup> 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<sub>n</sub>C có sự khác biệt đôi chút so với cluster Si<sub>n+1</sub> nguyên thủy [8].

Trong các nguyên tố nhóm chính, Asen (As) được quan tâm đặc biệt. As thuộc nhóm V trong khi Si thuộc nhóm IV, nên As cũng tương đương như anion Si<sup>-</sup>. 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<sub>12</sub> có pha tạp một 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 [9]. 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 [10]. Nguyễn Minh Thọ và ctv 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 [11] 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 [12]. Các cấu trúc hình học ban đầu được khởi tạo bằng một thuật toán ngẫu nhiên có chọn lọc [13]. 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 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

Bài báo sử dụng kí hiệu Si12As1-0-S2-x tương ứng với cluster gồm 12 nguyên tử Si pha tạp với 1 nguyên tử As ở trạng thái trung hòa, spin  $S = 2$  (doublet) với x là số thứ tự các cấu trúc của Si12As1 đã tính toán. Do số lượng đồng phân khá lớn nên chỉ có các đồng phân bền nhất (có năng lượng thấp nhất) được trình bày.

Trong Bảng 1, E là năng lượng của cấu trúc được tính bằng DFT với phiếm hàm B3LYP;  $\Delta E$  là độ chênh lệch năng lượng so với năng lượng nhỏ nhất;  $E_b$  là năng lượng liên kết trung bình của 5 cấu trúc bền nhất của Si12As1.

Bảng 1. Năng lượng và năng lượng liên kết trung bình của 5 cấu trúc bền nhất của cluster 12Si pha tạp với 1As

Cấu trúc	E (eV)	$\Delta E$ (eV)	$E_b$ (eV)
Si12As1-0-S2-14	-155376,7973	0,103770659	4,17964
Si12As1-0-S2-49	-155376,8318	0,069278038	4,18230
Si12As1-0-S2-69	-155376,8889	0,012239686	4,18669
Si12As1-0-S2-144	-155376,8926	0,008541113	4,18698
Si12As1-0-S2-98	-155376,9011	0	4,18763

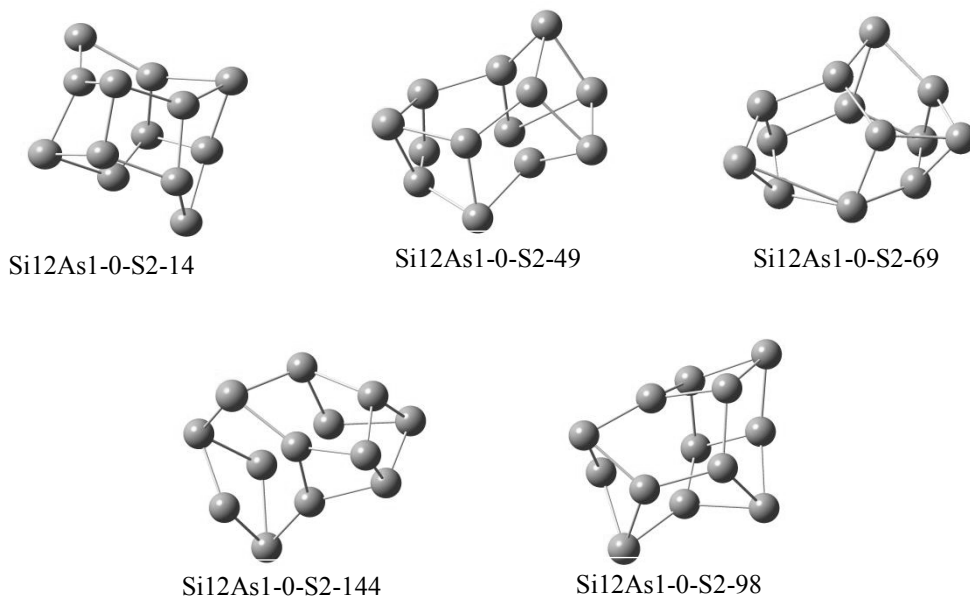
Độ bền tương đối của các cấu trúc cũng có thể được khám phá trên cơ sở năng lượng liên kết trung bình ( $E_b$ ) (độ hụt năng lượng khi liên kết các nguyên tử riêng lẻ thành 1 khối cấu trúc) có thể được định nghĩa như sau:

$$E_b(\text{Si12As1}) = \frac{12E(\text{Si}) + E(\text{As}) - E(\text{Si12As1})}{13} \quad (1)$$

$$E_b(\text{Si12}) = \frac{12E(\text{Si}) - E(\text{Si12})}{12} \quad (2)$$

Trong đó  $E(\text{Si})$ ,  $E(\text{As})$ ,  $E(\text{Si}_{12}\text{As}_1)$  và  $E(\text{Si}_{12})$  lần lượt là tổng năng lượng của nguyên tử Si, nguyên tử As, cluster  $\text{Si}_{12}\text{As}_1$  và cluster  $\text{Si}_{12}$  ở trạng thái cơ bản. Năng lượng  $E(\text{Si})$ ,  $E(\text{As})$ ,  $E(\text{Si}_{12}\text{As}_1)$  và  $E(\text{Si}_{12})$  cũng được tính toán thông qua phương pháp DFT với cùng phiếm hàm B3LYP như các cluster trên.  $E_b$  càng lớn thì năng lượng cần thiết để phá vỡ các liên kết trong cấu trúc càng lớn nên cấu trúc càng bền vững. Dựa vào Bảng 1, cấu trúc  $\text{Si}_{12}\text{As}_1\text{-0-S2-98}$  có năng lượng nhỏ nhất và năng lượng liên kết riêng lớn nhất nên bền vững nhất. Vì vậy, có thể dự đoán rằng đây là cấu trúc bền nhất của cluster  $\text{Si}_{12}$  pha tạp 1 nguyên tử As. Tuy nhiên, các cấu trúc khác như  $\text{Si}_{12}\text{As}_1\text{-0-S2-144}$ ,  $\text{Si}_{12}\text{As}_1\text{-0-S2-69}$  và  $\text{Si}_{12}\text{As}_1\text{-0-S2-49}$  với độ chênh lệch năng lượng thấp ( $< 0,1\text{eV}$ ), do đó cũng phải xem xét kỹ trong các tính toán tiếp theo vì phải kể đến sai số của phép tính DFT.

Kết quả tính toán còn thu được dạng hình học của 5 cấu trúc  $\text{Si}_{12}\text{As}_1$  bền nhất đã nhắc đến ở trên (như Hình 1). Đặc điểm chung về sự sắp xếp trật tự các nguyên tử ở 5 cấu trúc  $\text{Si}_{12}\text{As}_1$  bền nhất này là nguyên tử As tham gia vào mỗi liên kết có tính chất tương đối đối xứng: có 1 nguyên tử Si nằm đối xứng với nguyên tử As, đường trung trực của đường nối hai nguyên tử này có thể xem là trục đối xứng của các nguyên tử Si còn lại. Riêng ở cấu trúc  $\text{Si}_{12}\text{As}_1\text{-0-S2-144}$ , nguyên tử As liên kết với 3 cụm nguyên tử Si, mỗi cụm gồm có 4 nguyên tử Si liên kết với nhau và 3 cụm này cũng liên kết với nhau.



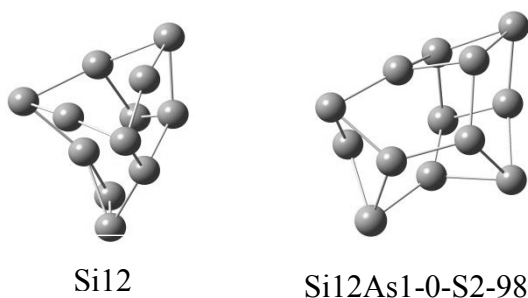
*Hình 1. Dạng hình học của 5 cấu trúc  $\text{Si}_{12}\text{As}_1$  bền nhất (xếp theo thứ tự độ bền tăng dần từ trái qua phải, từ trên xuống dưới) với quả bóng xám là nguyên tử Si, quả bóng tím là nguyên tử As*

Độ bền của  $\text{Si}_{12}$  với  $\text{Si}_{12}\text{As}_1\text{-0-S2-98}$  được xác định thông qua năng lượng liên kết. Tính toán dựa trên công thức (1) và (2) thu được:

$$E_b(\text{Si}_{12}\text{As}_1) = 4,18763 \text{ eV} > E_b(\text{Si}_{12}) = 4,176797 \text{ eV}.$$

Như vậy cluster 12Si pha tạp 1As có cấu trúc bền vững hơn  $\text{Si}_{12}$  không pha tạp.

So sánh về cấu trúc hình học của  $\text{Si}_{12}$  với  $\text{Si}_{12}\text{As}_1\text{-0-S2-98}$ , ở Hình 2 cho thấy sự phát triển về cấu trúc từ 12Si cho đến khi gắn thêm 1As: nguyên tử As gắn vào một vị trí để tạo ra cấu trúc có tính đối xứng hơn.



Hình 2. Dạng hình học cấu trúc của Si12 và Si12As1-0-S2-98

Điều này cho thấy nghiên cứu về cấu trúc bền vững của cluster Si12 pha tạp 1As trở nên có ý nghĩa.

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp DFT, các cấu trúc hình học bền vững của cluster Si12 pha tạp một nguyên tử As và năng lượng liên kết riêng của chúng đã được xác định. Kết quả nghiên cứu cho thấy các cấu trúc bền đều có tính đối xứng và có năng lượng liên kết lớn hơn cluster Si 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. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. L. - Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chemical Reviews* **108** (2008) 845–910.
2. Gruene P., Rayner D. M., Redlich B., van der Meer A. F. G., Lyon J. T., Meijer G., Fielicke A. - Structures of neutral Au7, Au19 and Au20 clusters in the gas phase, *Science* **321** (2008) 674–676.
3. Benedict L. X., Puzder A., Williamson A. J., Grossman J. C., Galli G., Klepeis J. E., Raty J. Y., Pankratov O. - Calculation of optical absorption spectra of hydrogenated Si clusters: Bethe-Salpeter equation versus time-dependent local-density approximation, *Physical Review B* **68** (2003) 085310.
4. Ho K. M., Shvartsburg A. A., Pan B., Lu Z. Y., Wang C. Z., Wacker J. G., Fye J. L., Jarrold M. F. - Structures of medium-sized silicon clusters, *Nature* **392** (1998) 582–585.
5. Kiichirou Koyasu, Minoru Akutsu, Masaaki Mitsui, and Atsushi Nakajima - Selective formation of MSi16 (M = Sc, Ti, and V), *Journal of American Chemical Society* **127** (14) (2005) 4998-4999.
6. Iwasa T., Nakajima A. - Geometric, electronic, and optical properties of a superatomic heterodimer and trimer: Sc@Si16–V@Si16 and Sc@Si16–Ti@Si16–V@Si16, *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 14071–14077.
7. Tam N. M., Tai T. B., Nguyen M. T. - Thermochemical parameters and growth mechanism of the boron-doped silicon clusters, Si<sub>n</sub>B<sup>q</sup> with n = 1-10 and q = -1, 0, +1, *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 20086-20098.

8. Truong N. X., Savoca M., Harding D. J., Fielicke A., Dopfer O. - Vibrational spectra and structures of Si<sub>n</sub>C clusters (n = 3–8), *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015) 18961–18970.
9. Frisch M. J., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J.R., Montgomery J. A., Vreven T., Kudin K. N., Buran J. C., Millam J. M. *et al.* - Gaussian 09 Revision: B.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
10. Ngan V. T., Claes P., Grüne P., Janssens E., Meijer G., Fielicke A., Nguyen M. T., Lievens P. - Disparate effects of Cu and V on structures of exohedral transition metal-doped silicon clusters: a combined far-infrared spectroscopic and computational study, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 15589-15602.
11. Hang T. D., Hung H. M., Nguyen M. T. - Structural assignment, and electronic and magnetic properties of lanthanide metal doped silicon heptamers Si<sub>7</sub>M<sub>0</sub>/- with M = Pr, Gd and Ho, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18** (45) (2016) 31054-31063.
12. Nguyen Minh Tam, Minh Tho Nguyen - Heats of formation and thermochemical parameters of small silicon clusters and their ions Si<sub>n</sub> with n = 2-13, *Chemical Physics Letters* **584** (2013) 147-154.
13. Tai T. B., Nguyen M. T. - A stochastic search for the structures of small germanium clusters and their anions: enhanced stability by spherical Aromaticity of the Ge<sub>10</sub> and Ge<sub>12</sub><sup>2-</sup> Systems, *Journal of Chemical Theory and Computation* **7** (2011) 1119–1130.

## ABSTRACT

### GEOMETRY STRUCTURE OF Si<sub>12</sub> CLUSTERS DOPED BY ONE As ATOM

Pham Minh Nguyet, Ngo Thi Hong Tam,  
Dinh Nguyen Trong Nghia\*, Thai Doan Thanh  
*Ho Chi Minh City University of Food Industry*  
\*Email: [nghiadnt@cntp.edu.vn](mailto:nghiadnt@cntp.edu.vn)

In this article, optimization of one-As-atom-doped Si<sub>12</sub> clusters structure was performed to determine the lowest energy isomers. Computational method carried out in this article was the density functional theory (DFT) method with the hybrid B3LYP functional, which is very suitable for the Si cluster. Additionally, the relative strength of these isomers and the pure Si clusters were assessed by calculating their binding energy. The result showed the binding energy of Si<sub>12</sub>As was 4.18763 eV, whereas the binding energy of pure Si was 4.176797 eV. That means the one-As-atom-doped Si clusters are stronger than the pure Si clusters.

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