ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА И ИНЖИНИРИНГ, 2024, том 15, № 2, с. 201–206

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР

УДК: 520.84

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ ТИТАНА РАЗМЕРАМИ 2 И 4 нм

© 2024 г. У. Н. Курельчук[a], *, О. С. Васильев[a], П. В. Борисюк[a]

[a] *Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, 115409 Россия*

**E-mail: unkurelchuk@mephi.ru*

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.
После доработки 05.07.2023 г.
Принята к публикации 10.07.2023 г.

В настоящей работе полуэмпирическими расчетными методами исследованы нанокластеры титана Ti_{115} и Ti_{935} размерами 2 и 4 нм, как отдельные, так и контактирующие – получена оптимальная геометрия, энергии и орбитали, изучены структурные, электронные, зарядовые свойства. Показано, что наибольшая электронная плотность как всех валентных, так и d-состояний локализована у поверхностей нанокластеров с наибольшей кривизной. Минимумы полной и d- электронной плотности локализованы преимущественно на атомах приповерхностного слоя поверхностей с наименьшей кривизной. Энергия связи, приходящаяся на атом, растет с ростом размеров НК, для отдельных НК она чуть выше, чем для системы из двух контактирующих НК. Плотность же электронных состояний системы контактирующих НК 2 нм не зависит от типа их контакта.

Ключевые слова: нанокластеры, переходные металлы, титан, термо-фотовольтаика, метод сильной связи, электронная структура

DOI: 10.56304/S2079562923010165

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире чрезвычайно востребованы альтернативные источники электроэнергии, в частности, автономные преобразователи энергии электромагнитного излучения нагретых тел в электроэнергию с помощью фотоэлементов – термофотовольтаические преобразователи. Для эффективного преобразования требуется, чтобы излучение, попадающее от нагретого тела, было в оптимальном диапазоне энергий для фотоэлемента, поэтому поиск материалов и настройка соотношений их электронных и оптических свойств является актуальной задачей на теоретическом и экспериментальном уровне.

В последние годы в качестве перспективных материалов для термофотовольтаики рассматриваются низкоразмерные структуры и нанокластеры (НК) тугоплавких переходных металлов (ПМ), оксидов и нитридов ПМ, таких как титана, ванадия, тантала, вольфрама, а также их различные метаструктуры [1–6].

Электронно-оптические свойства НК обусловлены их спектром основных и возбужденных электронными состояний и переходами. Морфологические и свойства нанокластеров также играют роль в формировании мультикластерных систем и покрытий.

Среди упомянутых металлов тантал представляет интерес как наиболее тугоплавкий высокопроводящий металл, НК которых также имеют высокую термостойкость. Титан и ванадий являются в некотором приближении более легкими и низкопроводящими аналогами тантала и вольфрама, их проводящие и зарядовые свойства так же обусловлены в большей степени d-электронами, доля которых превалирует в плотности электронных состояний. В отличие от f-элемента тантала (73), сложного для квантовомеханических расчетов, титан (22) как и ванадий (23) не имеет f-состояний, и может использоваться для исследования общих размерно-зависимых структурных свойств, для оценочных и предсказательных расчетов. Параметризация полуэмпирического гамильтониана сильной связи, верифицированная для титана (и его оксида и нитрида), позволяет провести расчет электронной структуры систем из ~10^3–10^4 атомов на ограниченных ресурсах, а затем методика может быть расширена на более тяжелые металлы. Кроме того титан, благодаря своей легкости и нетоксичности для человека, представляет интерес для автономных медицинских устройств и имплантов.

В настоящей работе исследованы нанокластеры титана Ti_{115} и Ti_{935} размерами 2 и 4 нм, как отдельные, так и контактирующие – получена опти-

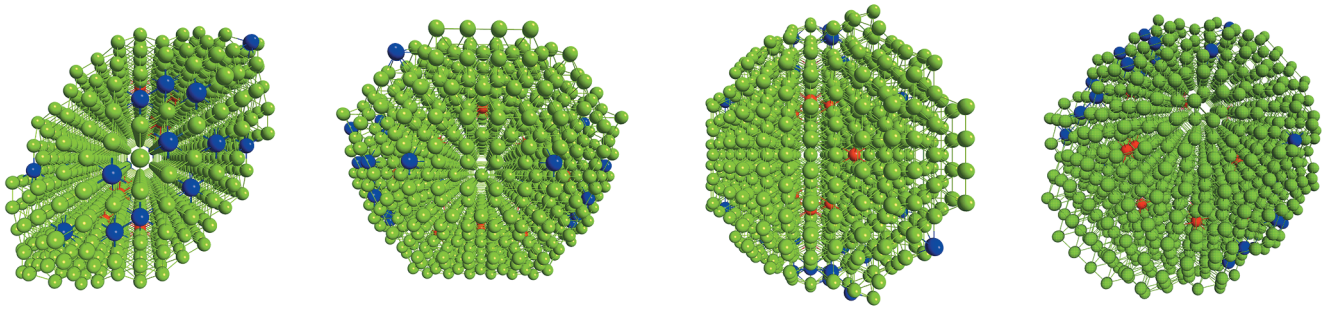

Рис. 1. Локализация максимальной (синие точки) и минимальной (красные точки) пространственной плотности электронов LDOS(tot) и LDOS(d) в НК Ti 4 нм. Слева направо: виды в направлениях *z*, *y*, *x*, *zy*.

мальная геометрия, энергии и орбитали, изучены структурные, электронные, зарядовые свойства.

МЕТОДИКА

Для расчетов квантовомеханической электронной структуры и возбужденных состояний систем от сотни атомов помимо метода функционала плотности (неэмпирический подход) и молекулярной механики и динамики (эмпирический подход) требуется введение полуэмпирических методов. Для ПМ, в которых электроны сильно связанны с ионными остовами и сильно взаимодействуют между собой, хорошо подходит приближение сильной связи (tight-binding, TB). Реализация его выражается в том, что в самосогласованном расчете диагонализуется матрица так называемого гамильтониана сильной связи с подгоночными параметрами, а волновые функции системы (молекулярные орбитали) представляются как линейная комбинация орбиталей отдельных атомов. Нанокластеры строились в виде структур Вульфа, исходя из значений поверхностных энергий граней [7], с заданным линейным размером НК. Затем проводилась предварительная оптимизация координат методом погруженного атома с потенциалами EAM, EAMFS [8]. Для расчета электронных состояний использовалось решение уравнений Хартри–Фока в приближении сильно связанных электронов в параметризации Слэтера–Костера, либо то же с функционалом плотности, с параметризацией Слэтера–Костера матричных элементов гамильтониана сильной связи и базисов для Ti [9]. Для титана, и его оксида и нитрида параметризация Слэтера–Костера хорошо верифицирована [9]. Для расчетов и визуализации использовались программы lammps [10], gamess [11], Macmolplt [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для вульфовских НК Ta размером 1 нм нами было ранее получено, что плотность d-электронов и наименее связанных электронов с энергией связи $E_b < 1$ эВ, преимущественно $E_b = E_f$, локализована на поверхностных и угловых атомах НК. В настоящей работе для НК Ti_{115} и Ti_{935} с максимальными линейными размерами 2 и 4 нм получена похожая картина для пространственной плотности электронов – как полной LDOS(tot) так и d-состояний LDOS(d), локализация экстремумов для которых совпадает. На рис. 1 показаны атомы с минимальной и максимальной LDOS(tot) и LDOS(d) в НК Ti_{935}.

Вульфовский НК Ti935 по форме близок к сплюснутому сфероиду (рис. 1). Получено, что наибольшая электронная плотность – как всех валентных, так и d-состояний – локализована у боковых поверхностей сфероида с наибольшей кривизной, в направлении оси *z* на рис. 1. Минимумы электронной плотности – как полной LDOS(tot) так и d-состояний LDOS(d) – в НК Ti_{935} локализованы преимущественно на атомах приповерхностного слоя у поверхностей с наименьшей кривизной.

На рис. 2 показаны плотность электронных состояний DOS для НК Ti_{115}, Ti_{935}.

Из рис. 2 видно, что плотность электронных состояний НК 2 и 4 нм не имеют качественных отличий, кроме как в 4 эВ окрестности энергии Ферми, где у НК 2 нм немного больше зон, чем у НК 4 нм.

Контактирующие нанокластеры

Исследовано контактное взаимодействие НК Ti_{115} и Ti_{935}. Проведена оптимизация координат НК, помещенных рядом и ориентированных друг к другу поверхностями наибольшей кривизны (тип контакта А) и поверхностями наибольшей и наименьшей кривизны (тип В). Отдельные НК с предварительно оптимизированными координатами помещались рядом на расстоянии d_0 от 10А до 3А. При $d_0 \le 4$А в процессе оптимизации устанавливались связи между атомами разных кластеров и структуры вблизи контакта заметно изменялись (см. рис. 3), при $d_0 > 4$А связей не образовывалось, межкластерное расстояние не изменялось, а

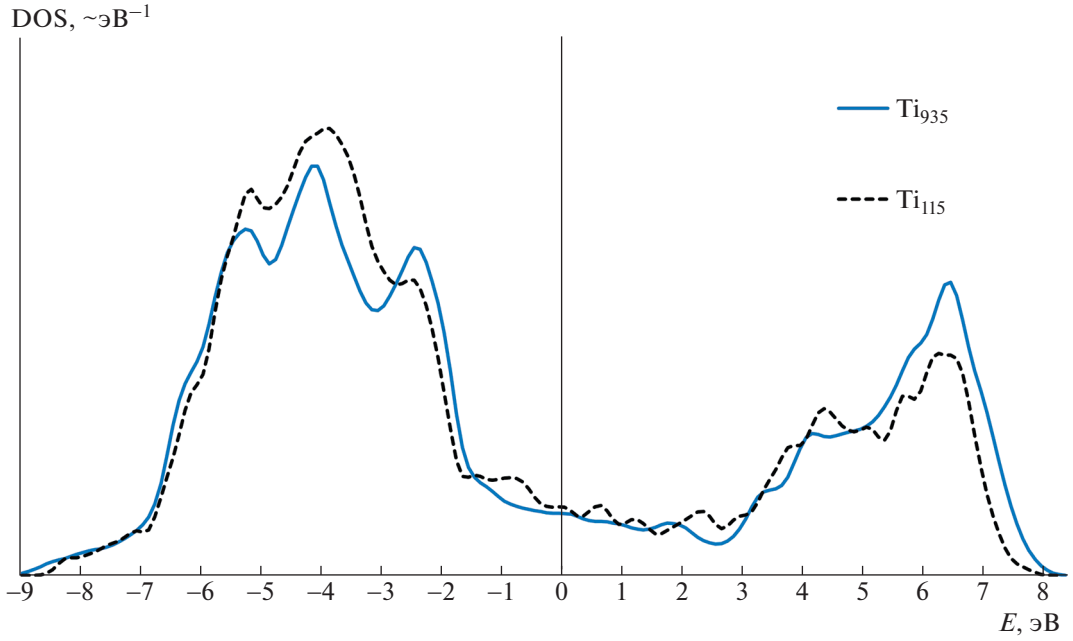

Рис. 2. Плотность электронных состояний НК Ti_{115} и Ti_{935} (энергия Ферми равна 0).

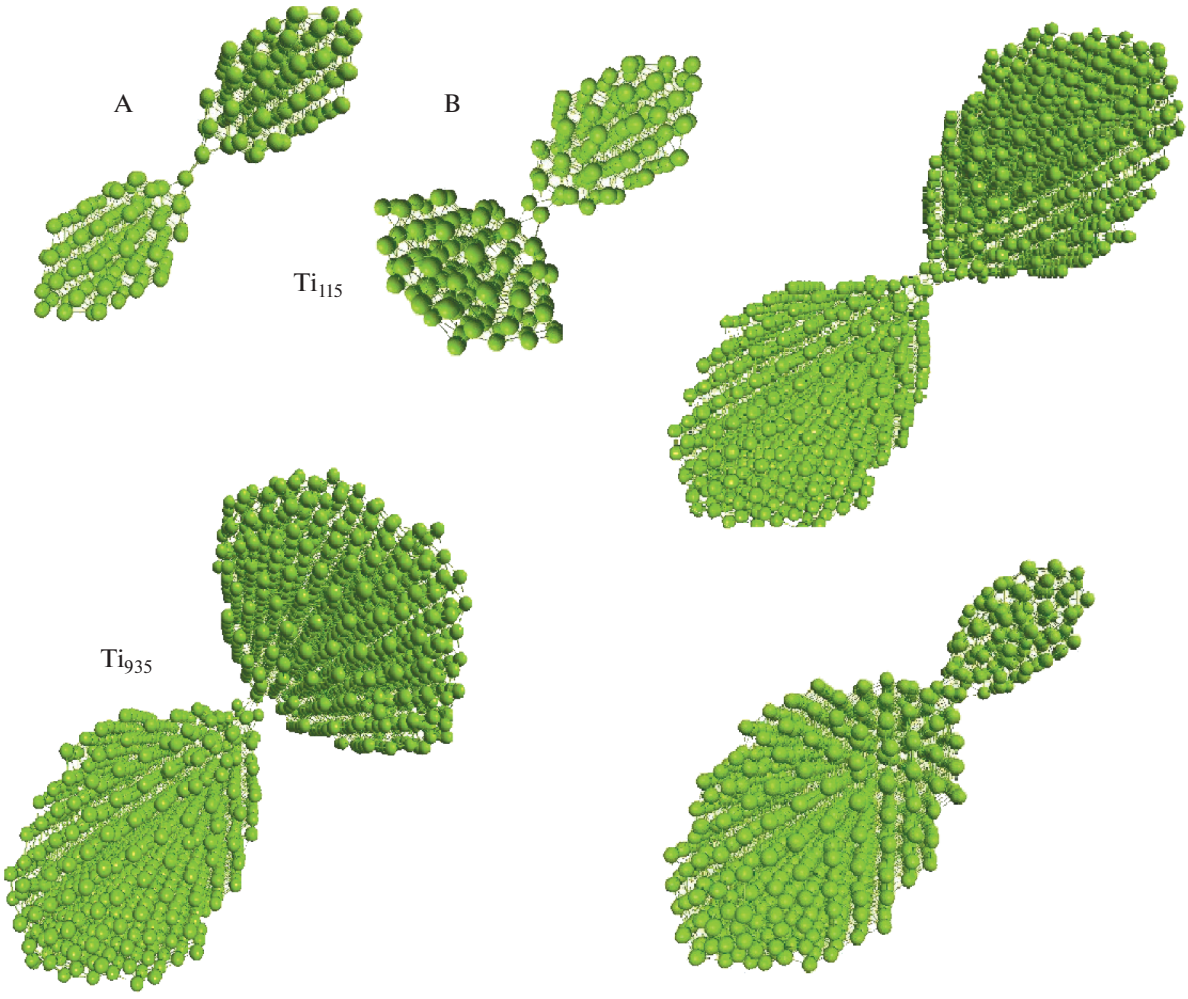

Рис. 3. Оптимизированные координаты и два типа контакта НК Ti_{115} и Ti_{935}

Таблица 1. Энергии связи для отдельных и контактирующих НК

Система	Число атомов	Энергия связи на атом, эВ
Ti_{115}	115	6.510
Ti_{935}	935	7.063
$Ti_{115} + Ti_{935}$ (A)	1050	6.906
$Ti_{115} + Ti_{115}$ (A)	230	6.422
$Ti_{115} + Ti_{115}$ (B)	230	6.416

перестройка структур отдельных НК была незначительной.

Для отдельных и контактирующих НК рассчитаны орбитали и энергии. Значения энергий связи, приходящихся на атом в кластере или системе из двух кластеров, $E_b(\mathrm{Ti}_N) = \dfrac{E(\mathrm{Ti}_N) - NE(\mathrm{Ti})}{N}$, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что с увеличением числа частиц в отдельном НК энергия связи на атом увеличивается, для контактирующих НК 2 нм контакт типа А чуть более выгоден энергетически, чем контакт типа В, однако контактная конфигурация менее предпочтительна, чем отдельный НК. То же справедливо для НК 4 нм. На рис. 3. показаны оптимизированные координаты контактирующих НК с разным типом контакта: Ti_{115}–Ti_{115} (A, B), Ti_{115} – Ti_{935} (A) и Ti_{935}–Ti_{935}(A, B), на рис. 4 – распределение заселенностей валентных d- и всех орбиталей в системах НК Ti_{115}–Ti_{115} (A, B), а на рис. 5 – плотность электронных состояний системы двух НК Ti_{115} контактирующих по типу А и В.

Из рис. 4 видно, что при контакте типа В двух НК Ti_{115} заряды в системе распределены более равномерно, чем при контакте типа А. Это означает, что для контактирующих НК не происходит значительного перераспределения зарядов по объему всей системы, т.к. характер распределения заряда в пространстве остается таким же, как для двух расположенных рядом невзаимодействующих НК. Об этом может свидетельствовать и незначительная разница средней энергии в табл. 1. Плотность электронных состояний пары контактирующих НК Ti_{115}, как показано на рис. 5, не зависит от типа их контакта. В отличие от отдельного НК (рис. 2), у контактирующих НК в 4 эВ окрестности энергии Ферми происходит более равномерное распределение зон.

ВЫВОДЫ

Полуэмпирическими расчетными методами исследованы нанокластеры титана Ti_{115} и Ti_{935} размерами 2 и 4 нм, как отдельные, так и контактирующие – получена оптимальная геометрия, энергии и возбужденные состояния, изучены структурные, электронные, зарядовые свойства:

– Для НК титана размерами 2–4 нм оптимальной является форма, близкая к сфероиду, при кристаллической внутренней структуре (НК типа Вульфа).

– Наибольшая электронная плотность и всех валентных, и d-состояний локализована у поверхностей НК с наибольшей кривизной. Минимумы полной и d-электронной плотности локализованы преимущественно на атомах приповерхностного слоя поверхностей с наименьшей кривизной.

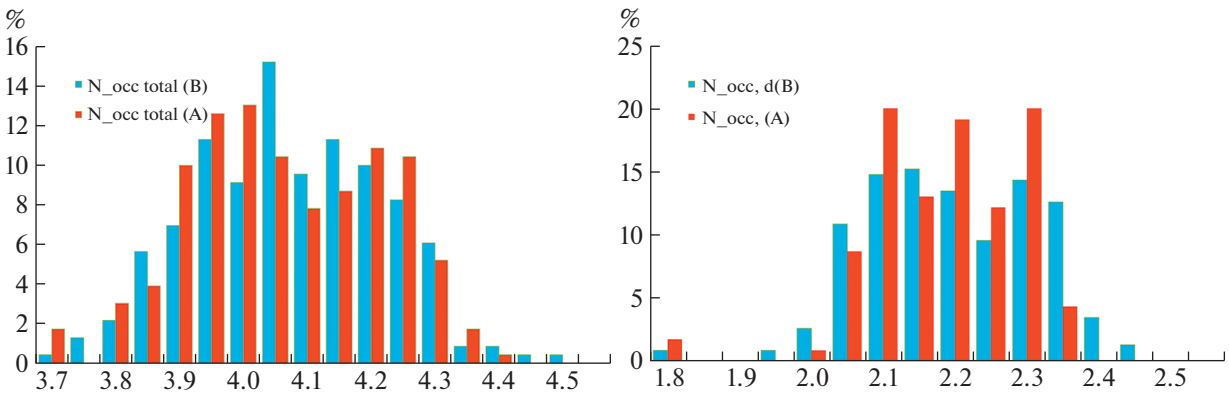

Рис. 4. Распределение заселенностей d- (N_occ d) и всех валентных орбиталей (N_occ tot) в системе контактирующих НК Ti_{115}. Красным – для системы с контактом типа А, синим – типа В.

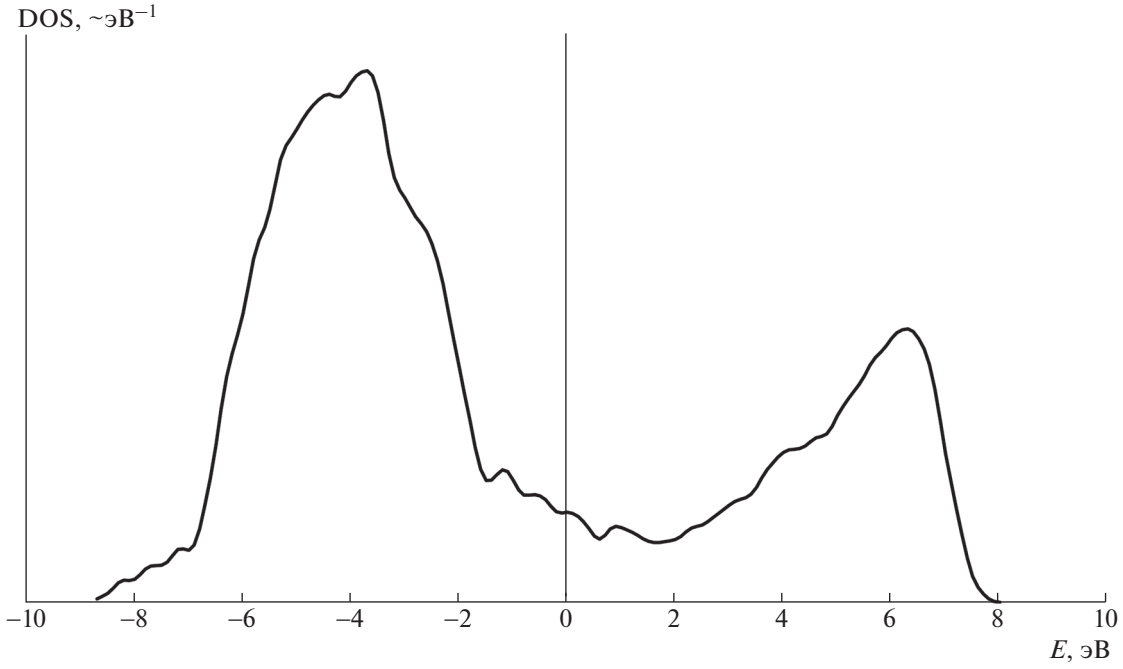

Рис. 5. Плотность электронных состояний двух НК Ti_{115}, контактирующих по типу А и В, одинакова (энергия Ферми равна 0).

– Энергия связи, приходящаяся на атом, растет с ростом размеров НК. Для отдельных НК она чуть выше, чем для системы из двух контактирующих НК.

– Для системы из двух НК 2 нм, контактирующих наиболее “заселенными” поверхностями наибольшей кривизны, энергия связи на атом незначительно, на 0.1%, выше, чем для НК, контактирующих своими кривой и плоской поверхностями. Плотность электронных состояний системы не зависит от типа их контакта.

– Плотность электронных состояний НК 2 и 4 нм качественно подобны, за исключением 4-эВ окрестности энергии Ферми, где в маленьком НК больше сгущений зон.

– Для контактирующих НК не происходит значительного перераспределения зарядов по объему всей системы, а в плотности электронных состояний в 4-эВ окрестности энергии Ферми зоны распределяются более равномерно по сравнению с отдельным НК.

Полученные результаты позволят далее получить спектры возбужденных состояний и переходов, колебательные спектры, чтобы исследовать электрооптические и тепловые свойства НК и их систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-72-10054).

СПИСОК ЛИТЕРЕТУРЫ/REFERENCES

1. *Bricchi B.R. et al.* // ACS App. Mater. Interfaces. 2022. V. 14 (16). P. 18453–18463.
2. *Rashidi A. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 33570.
3. *Chen M., Chen X., Yan H., Zhou P.* // Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. 2021. V. 126. P. 114471.
4. *Kutrovskaya S., Kucherik A., Osipov A., Samyshkin V., Istratov A., Kavokin A.V.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 7023.
5. *Hiratani M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81 (13). P. 2433.
6. *Meng Z. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 119 (1). P. 478.
7. *Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., Winston D., Sun W., Persson K.A., Ong Sh.P.* // Sci. Data. 2016. V. 3. P. 160080.
8. *Wen M. et al.* // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2015. V. 23. P. 074008.
9. *Luschtinetz R. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113 (14). P. 5730.
10. *Thompson A.P. et al.* // Comput. Phys. Commun. 2022. V. 271. P. 108171.
11. *Barca G.M.J. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 154102.
12. *Bode B.M., Gordon M.S.* // J. Mol. Graph. Model. 1999. V. 16. P. 133–138.

Electronic and Charge Properties of Titanium 2–4 nm Nanoclusters

U. N. Kurelchuk[1], *, O. S. Vasilyev[1] and P. V. Borisyuk[1]

[1]National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

**e-mail: unkurelchuk@mephi.ru*

Received June 28, 2023; revised July 5, 2023; accepted July 10, 2023

Abstract—In this work, titanium nanoclusters with sizes of 2 and 4 nm are studied by semi-empirical calculation methods. For the detached and contacting nanoclusters the optimal geometry, energy and orbitals are obtained, structural, electronic, and charge properties are studied. It is shown that the highest electron density for both all valence and d-valence states is localized near the surface of nanoclusters with the highest curvature. The minimal local density of those states is localized on atoms near the surfaces of nanoclusters with the highest curvature. With an increase in the size of the cluster, the binding energy per atom increases. For detached cluster it is slightly higher than for a system of contacting ones. The density of electronic states of the system of 2 nm nanoclusters in contact does not depend on the type of their contact, and there are more regular zones in the 4 eV-surrounding of Fermi energy, then in the detached 2 nm nanoclusters.

Keywords: nanoclusters, transition metals, titanium, thermo-photovoltaics, TPV, tight-binding, electronic structure