

ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

В. А. Грешняков, Е. А. Беленков

АЛМАЗОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ ФАЗ

Предложена схема классификации кремниевых фаз, содержащих атомы с одинаковой степенью гибридизации, близкой к sp^3 . Установлена возможность существования 28 кремниевых фаз, описание структурных параметров и свойств 25 из которых приведены в данной работе впервые. Полуэмпирическим квантово-механическим методом АМ1 произведена геометрическая оптимизация структуры кластеров кремниевых фаз, определены их структурные характеристики и некоторые свойства — плотность, энергия сублимации и объемные модули. Установлено, что разница в свойствах кремниевых фаз определяется степенью деформированности их кристаллических решток по сравнению с решеткой алмазного кремния с ГЦК структурой. Произведен расчет рентгенограмм всех представленных кремниевых фаз.

Ключевые слова: кремний, алмазоподобная структура, кристаллическая структура, моделирование, полиморфизм.

1. Введение

Атомы углерода и кремния имеют по четыре электрона на внешних электронных оболочках, конфигурация которых подобна. Поэтому соединения, образуемые на основе углерода и кремния, должны иметь сходные структуры. Это должно касаться в первую очередь кристаллической структуры полиморфных модификаций данных элементов из атомов, находящихся в состоянии sp^3 гибридизации. Кремниевые фазы из sp^3 гибридизированных атомов должны иметь структуру, подобную углеродным алмазоподобным фазам. В таких фазах, как в алмазной структуре, каждый атом образует четыре σ -связи с соседними атомами. Эти фазы можно разделить на две группы. В фазах первой группы все атомы имеют одинаковую степень гибридизации, близкую к sp^3 , и находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. У второй группы кремниевых фаз состояния гибридизации атомов также близки к sp^3 , но кристаллографически не эквивалентные.

Из таких фаз первой группы экспериментально синтезированы и исследованы три фазы. Первая из этих фаз — кремний (Si I) с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой типа алмаза. Постоянная решетки (ребро куба элементарной ячейки) равна $5,43075 \text{ \AA}$ [1], на каждую элементарную кубическую ячейку приходится по 8 атомов, пр. гр. $Fd\bar{3}m$. Плотность данной фазы составляет $2,3294 \text{ г/см}^3$. Алмазный кремний с ГЦК структурой является полупроводником с шириной запрещенной зоны

$1,11 \text{ эВ}$ при атмосферном давлении и комнатной температуре [2]. Объемный модуль фазы — $97,8 \text{ ГПа}$ (при нормальных условиях) [3].

Вторая кремниевая фаза со структурой, подобной алмазному политутипу $2H$, которая была обнаружена экспериментально и исследована теоретически, имеет гексагональную лонсдейлитоподобную кристаллическую решетку (фаза Si IV) [4–8]. Элементарная ячейка этой кремниевой фазы относится к гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами $a = 3,837 \text{ \AA}$, $c = 6,317 \text{ \AA}$ и содержит четыре атома [5], плотность данной фазы составляет $2,316 \text{ г/см}^3$ и фактически совпадает с плотностью алмазного кремния с ГЦК структурой. Теоретически рассчитанная ширина запрещенной зоны — $0,33 \text{ эВ}$ [8].

И наконец, третья кремниевая фаза из первой группы фаз, полученная экспериментально и теоретически исследованная, — $BC8$ (или Si III) [4; 5; 8–12]. Кубическая элементарная ячейка этой фазы имеет параметр $a = 6,636 \text{ \AA}$ [10–11] и содержит 16 атомов, пр. гр. $Ia\bar{3}$. Соответствующая плотность $BC8$ фазы — $2,554 \text{ г/см}^3$, которая почти на 10 % превосходит плотность кремния со структурой алмаза. Теоретически рассчитанный объемный модуль $BC8$ — $94,24 \text{ ГПа}$ [12].

Из кремниевых фаз второй группы экспериментально были синтезированы метастабильные клатратные фазы двух структурных разновидностей: I тип клатрата — Si_{46} , состоящий из полиэдров Si_{20} и Si_{24} (пространственная группа $Pm\bar{3}n$) [13–15], и II тип клатрата — Si_{136} (еще

обозначается как Si_{34}), состоящий из многогранников Si_{20} и Si_{28} (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) [13; 15–17]. Эти фазы состоят из кремниевых атомов, находящихся в состояниях, близких к sp^3 гибридизованным. Ко второй группе кремниевых фаз с алмазоподобной структурой относится также теоретически предсказанная в работах [8; 12] кремниевая фаза со структурой, аналогичной структуре экспериментально полученной германиевой фазы $ST12$ (Ge III), которая метастабильна при нормальных условиях [10]. Тетрагональная элементарная ячейка этой фазы содержит 12 атомов (пространственная группа $P4_212_1$). Рассчитанная ширина запрещенной зоны кремния $ST12$ — 1,11 эВ [8]. В кремниевых фазах второй группы атомы находятся не в эквивалентных кристаллографических состояниях, и поэтому данные фазы не рассматриваются в настоящей работе, которая посвящена анализу структуры кремниевых фаз первой группы, состоящих из атомов в эквивалентных кристаллографических состояниях.

Кроме кремниевых фаз с алмазоподобной структурой получен, а также экспериментально и теоретически исследован ряд кремниевых фаз сильного сжатия (в диапазоне давлений от 10 до 250 ГПа), из которых наиболее изученными являются следующие фазы: Si II (со структурой β -Sn) [9; 11; 18–20], Si V (примитивная гексагональная фаза, или SH) [18; 21–22], Si VI [18; 21; 23], Si VII (гексагональная плотноупакованная фаза, или HCP) [18; 21; 23–24], Si VIII [25], Si IX [25], Si X (FCC — гранецентрированная кубическая) [18; 21; 24; 26], Si XI ($Imma$) [22; 27; 28], SiXII ($R8$) [8; 11; 29], BCC (объемно центрированная кубическая) [24; 26], SC (примитивная кубическая) [24; 26], a -Si (аморфный кремний) [19; 30], HDA (аморфный кремний высокой плотности) [19], $BCT5$ -Si [31–32]. При сильном сжатии кремния осуществляется постепенный переход от ковалентного типа связей к металлическому, сопровождающийся увеличением координационного числа. Такие фазы имеют структуру, отличную от структуры алмазоподобных фаз, и поэтому также не рассматриваются в представленной работе.

Таким образом, к настоящему времени экспериментально синтезирован и теоретически исследован ряд кремниевых фаз, однако закономерности формирования кремниевых фаз с алмазоподобной структурой изучены недостаточно, нет классификационной схемы, и остается

неясным, сколько таких фаз может быть и какова их структура. В данной работе сделана попытка найти ответы на эти вопросы.

2. Методика модельного получения кремниевых фаз

Модельно получить кремниевые фазы с одинаковой степенью гибридизации всех атомов, близкой к sp^3 , можно по аналогичному механизму, который был впервые предложен в работе [33] для углеродных алмазоподобных фаз. Предлагаемый метод формирования структур кремниевых фаз — модельный метод, подобный модельному способу получения структур углеродных нанотрубок (УНТ) путем сворачивания графенового листа [34]. Этот метод хотя и не реализуется экспериментально, но позволяет классифицировать УНТ и описать их структуры. Подобно этому предложенная в данной работе методика формирования структуры кремниевых фаз из атомов с одинаковой степенью гибридизации вряд ли может быть реализована экспериментально, но позволит классифицировать и предсказать их структуры.

Структуру любой кремниевой фазы можно получить путем сшивки или совмещения атомов структур-предшественников. Модельная схема получения кремниевых фаз приведена на рис. 1. Предшественники представляют собой гипотетические структуры, в которых все атомы кремния образуют с соседними атомами по три σ -связи и атомные позиции являются кристаллографически эквивалентными. В качестве таких наноструктур-предшественников были рассмотрены слоевые предшественники (размерность — $2D$, рис. 2), а также каркасные структуры — кристаллообразующие кластеры ($0D$, рис. 3), трубчатые структуры ($1D$, рис. 4) и карбиноподобные цепочки со спиральной структурой ($1D$).

К первому классу предшественников кремниевых фаз относятся плоские слоевые структуры, подобные графеновому листу. В качестве таких предшественников были рассмотрены слои, состоящие из атомов кремния, находящихся в вершинах гексагонов (L_6 , рис. 2, а). Кроме того, кремниевые фазы могут быть получены из слоев, состоящих из 4- и 8- (L_{4-8}); 3- и 12- (L_{3-12}); 4-, 6- и 12-угольников (L_{4-6-12}), в каждом из которых все атомы также находятся в кристаллографически эквивалентных позициях (рис. 2, б–д, г). Однако в результате модельного анализа было

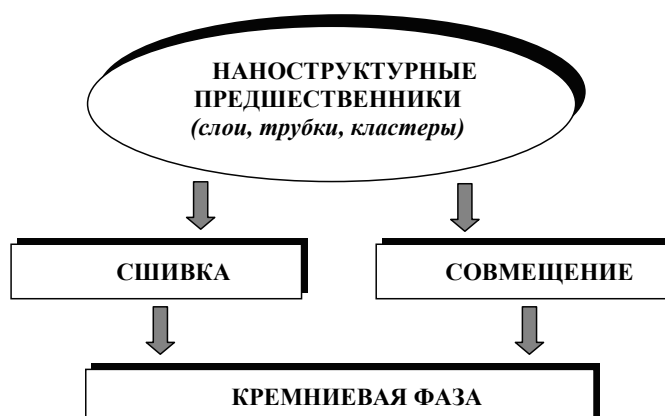


Рис. 1. Схема модельного формирования кремневых фаз

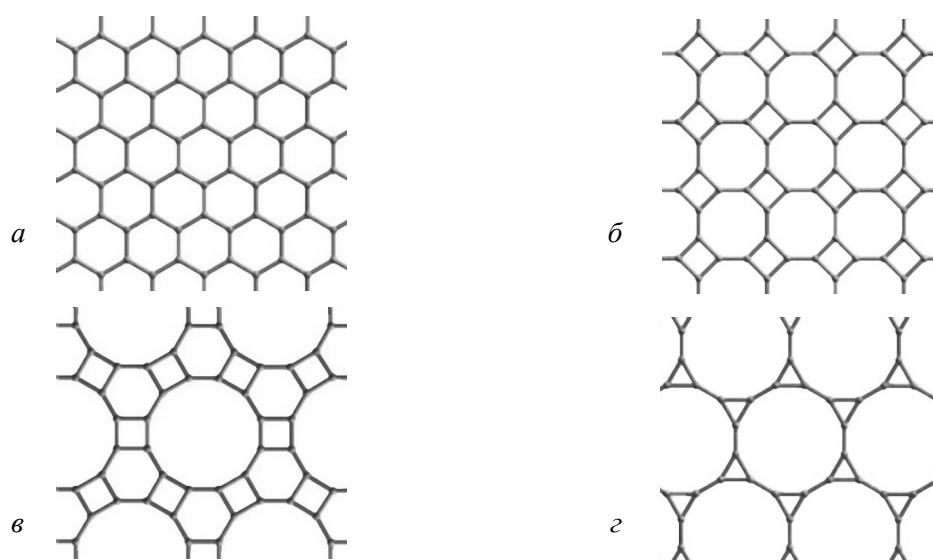


Рис. 2. Слоевые предшественники, из которых можно получить кремневые фазы:
 $a - L_6$; $б - L_{4-8}$; $в - L_{4-6-12}$; $г - L_{3-12}$

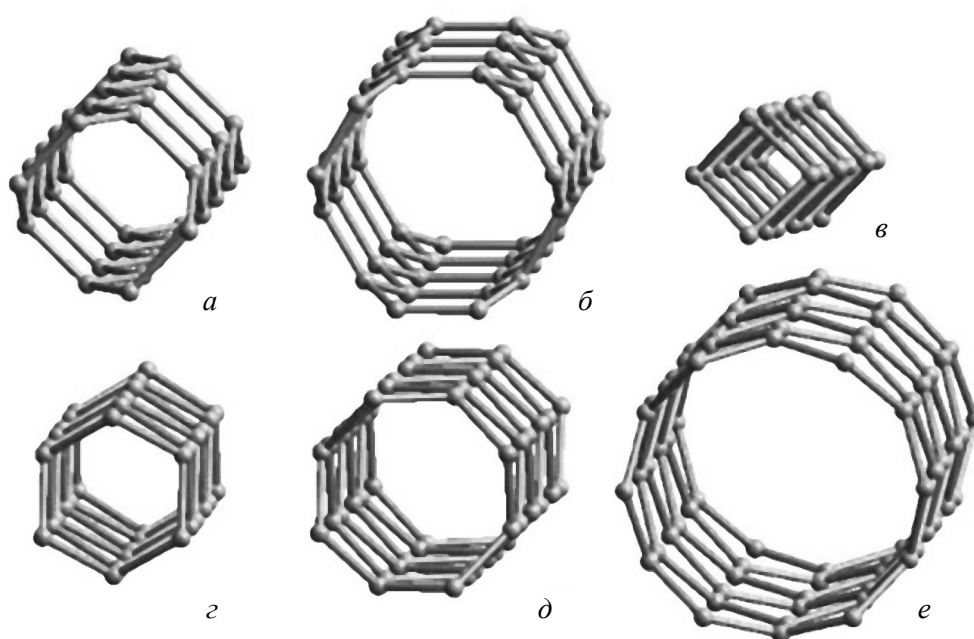


Рис. 3. Трубчатые предшественники кремневых фаз:
 $a - (2,2)$; $б - (3,3)$; $в - (2,0)$; $г - (3,0)$; $д - (4,0)$; $е - (6,0)$

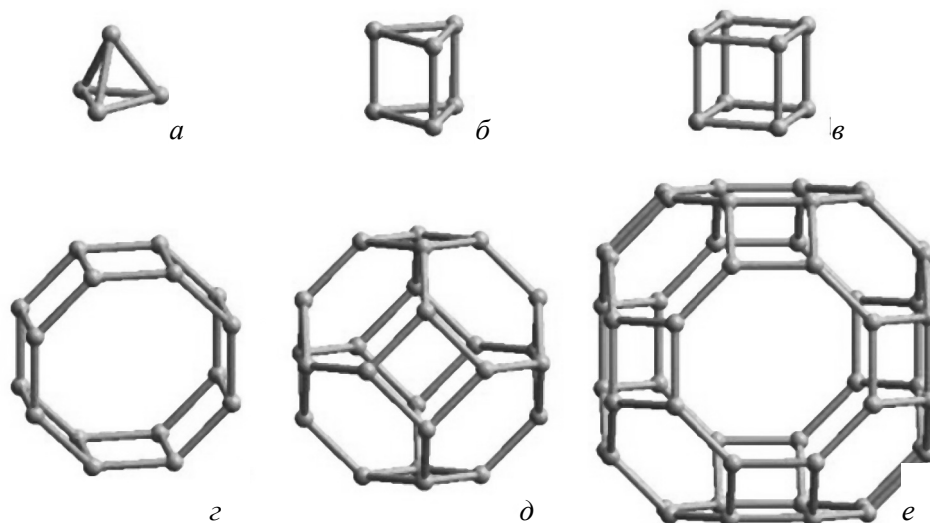


Рис. 4. Кластерные предшественники кремниевых фаз:
 $a — Si_4$; $b — Si_6$; $v — Si_{16}$; $z — Si_{16}$; $d — Si_{24}$; $e — Si_{48}$

установлено, что кремниевые фазы, получающиеся в результате сшивки последних трех видов слоев, также могут быть сгенерированы на основе нанотрубок и некоторых видов кристаллообразующих кластеров. Поэтому в качестве двумерных предшественников кремниевых фаз рассматривались только слои, состоящие из правильных шестиугольников.

Второй класс — трубчатые предшественники, имеют структуру, подобную структуре однослойных УНТ, и обозначаются парой индексов в соответствии с классификацией, разработанной для УНТ [34]. Весь ряд таких предшественников (обозначаемых $T_{(n,m)}$, где n, m — индексы соответствующих нанотрубок) представлен шестью нанотрубками: (2,2), (3,3), (2,0), (3,0), (4,0) и (6,0) (рис. 3). Ограниченность ряда нанотрубок связана с тем, что, во-первых, при сшивке или совмещении нанотрубок с большими индексами часть кремниевых атомов имеет оборванные связи и получаются дефектные структуры; во-вторых, при сшивке нанотрубок хирального типа с небольшими значениями индексов (например, (2,1), (3,1) и т. д.) получаются кремниевые фазы, содержащие неэквивалентные кристаллографические состояния атомов, состояния, которые в данной работе не рассматриваются. Кроме нанотрубок, которые модельно получаются из графеновых слоев L_6 , были рассмотрены нанотрубки на основе слоев L_{4-8} , L_{3-12} , L_{4-6-12} . Однако из них получаются только такие фазы, которые эквивалентны фазам, полученным из других предшественников.

Третьим классом предшественников кремниевых фаз является ряд каркасных кремниевых наноструктур — кристаллообразующие кластеры Si_4 , Si_6 , Si_8 , Si_{16} , Si_{24} и Si_{48} (рис. 4). Малое количество кластеров-предшественников в этом ряду связано с тем, что, как и в случае с нанотрубками больших диаметров, сшивкой или совмещением кластеров, содержащих большее число атомов, можно получить только кремниевые фазы с дефектной структурой, содержащей оборванные связи. Вторым ограничивающим фактором, отсеивающим многие кристаллообразующие кластеры с числом атомов меньше 48, является требование нахождения атомов кремния на поверхности кластеров в одинаковых кристаллографических состояниях, поэтому кластеры, для которых это требование не выполняется, в ряд не попадают. Третьим ограничением, сокращающим ряд кластеров-предшественников, является необходимость построения из молекул предшественников периодических кристаллических структур — периодические структуры образуются из кластеров, имеющих оси симметрии только 2-го, 3-го, 4-го, 6-го или 8-го порядков. Среди вышеперечисленных кластеров-предшественников отсутствуют две изоморфные модификации Si_{12} и Si_{24} , не отсеивающиеся по перечисленным выше трем критериям. Эти кластеры не вошли в ряд предшественников по той причине, что кремниевые фазы, получающиеся в ходе сшивки таких кластеров, также могут быть получены в результате сшивки или совмещения более совершенной каркасной молекулы Si_{48} .

Еще одним классом предшественников могут быть карбиноподобные цепочки со спиральными структурами.

Первый механизм модельного получения кремниевых фаз заключается в сшивке структурных звеньев-предшественников. В результате этой операции происходит образование кремний-кремниевых связей между атомами структур-предшественников. Наглядно процесс получения структур кремниевых фаз путем сшивки кристаллообразующих кластеров продемонстрирован на рис. 5, трубчатых предшественников — на рис. 6.

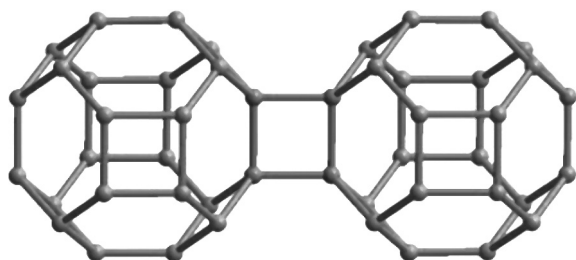


Рис. 5. Модельное получение структуры кремния СА6 в результате сшивки кластеров Si_{24}

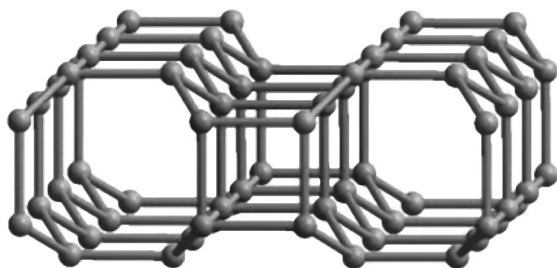


Рис. 6. Фрагмент структуры кремния LA3, получающийся в результате сшивки двух нанотрубок (2,2)

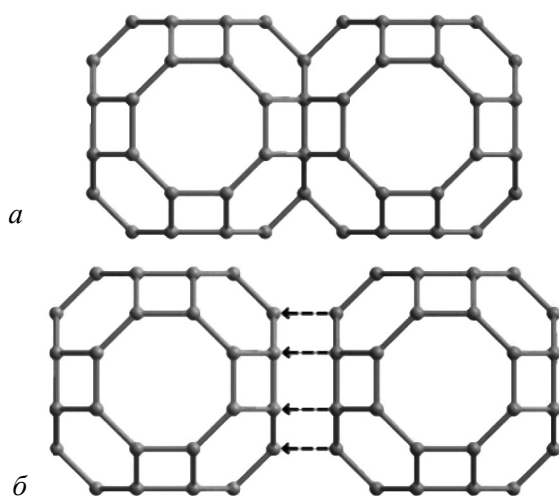


Рис. 7. Механизм получения структуры кремния СА4 путем совмещения кластеров Si_{48} : а — сближение кластеров октагональными гранями; б — совмещение стенок кластеров

Второй механизм генерации кремниевых фаз заключается в совмещении атомов их предшественников, при этом происходит совмещение одинаковых граней наноструктурных предшественников с последующим удалением атомов у одной из совпавших граней и сшивкой оборванных связей. Примеры образования структур кремниевых фаз из кластеров-предшественников приведены на рис. 7, из нанотрубок — на рис. 8.

3. Результаты расчетов и обсуждение

Анализ схемы получения кремниевых фаз показал, что все фазы можно разделить на четыре структурных семейства: 1) *L*-фазы — получаемые из предшественников в виде слоев; 2) *T*-фазы — на основе нанотрубок; 3) *C*-фазы — получаемые из кристаллообразующих кластеров; 4) *S*-фазы — на основе спиральных карбиноподобных цепочек.

Кроме того, в названиях фаз были введены символы, обозначающие способ получения из предшественников: «А» — методом сшивки, «В» — совмещением. Различным фазам одного семейства, полученным одинаковым способом и из одинакового предшественника, присваивались разные условные порядковые номера.

В результате теоретического анализа была установлена возможность существования 25 кремниевых фаз (табл. 1), среди которых имеется восемь *L*-фаз (рис. 9), восемь *T*-фаз и одна *S*-фаза (рис. 10), 12 *C*-фаз (рис. 11). Фазы из слоевых предшественников (*L*-фазы) могут быть только *A*-разновидности, т. е. их можно

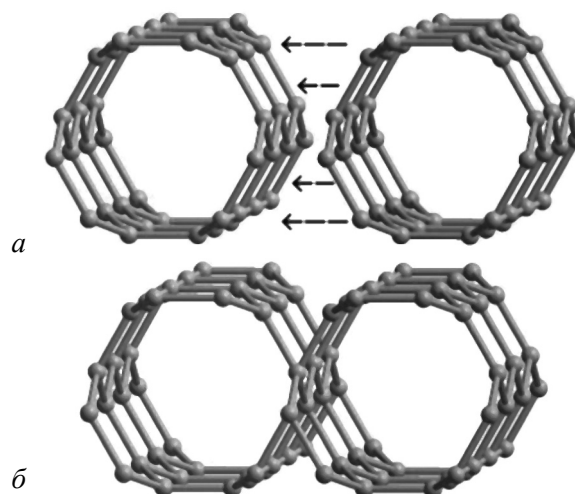


Рис. 8. Механизм формирования структуры кремния ТВ, основанный на совмещении нанотрубок (3,3): а — сближение нанотрубок; б — совмещение стенок нанотрубок

Таблица 1

**Способы модельного получения кремниевых фаз из предшественников
и структурные характеристики***

Фаза	Способы получения фаз	Длины С-С связей			
		$L1, \text{\AA}$	$L2, \text{\AA}$	$L3, \text{\AA}$	$L4, \text{\AA}$
LA1	L_6^A, S_4^A	2,3403			
LA2	$L_6^A, T_{(3,0)}^A, T_{(3,0)}^B$	2,3417		2,3413	
LA3	$L_6^A, T_{(2,2)}^A, T_{(2,2)}^B, L_{4-8}^A$	2,3127		2,3678	
LA4	L_6^A, S_4^A	2,3390	2,4058		
LA5	L_6^A, L_{4-8}^A, S_4^A	2,3189	2,3163	2,3719	2,3664
LA6	L_6^A, L_{4-8}^A, S_4^A	2,2861	2,3585		2,4096
LA7	L_6^A, L_{4-8}^A	2,2770	2,3501	2,3492	2,4065
LA8	L_{4-8}^A, S_4^A	2,3261		2,4005	
TA1	$T_{(2,2)}^A, L_{4-8}^A$	2,2969	2,3716		2,4070
TA2	$T_{(3,3)}^A, L_{4-6-12}^A$	2,2963	2,3630		2,4186
TA3	$T_{(2,0)}^A, T_{(2,2)}^A, L_{4-8}^A, T_{(2,2)}^B$	2,3823	2,3307	2,3508	
TA4	$T_{(3,0)}^A, T_{(3,3)}^A, L_{4-6-12}^A$	2,2968	2,3732	2,3870	2,3951
TA5	$T_{(4,0)}^A, T_{(2,2)}^A, L_{4-8}^A$	2,2909	2,3646	2,3660	2,4067
TA6	$T_{(4,0)}^A, T_{(2,0)}^A, L_6^A, L_{4-8}^A, T_{(4,0)}^B$	2,2999	2,3423	2,3739	
TA7	$T_{(6,0)}^A, T_{(3,0)}^A, T_{(2,0)}^A, L_6^A, L_{4-6-12}^A$	2,3084	2,3424	2,3653	2,3968
TB	$T_{(3,3)}^B, L_{3-12}^A$	2,2940		2,3586	
SA	S_6^A, S_3^A, S_4^B	2,3336		2,3616	
CA1	C_4^A	2,2361	2,3802		
CA2	$C_6^A, L_{3-12}^A, T_{(3,3)}^A$	2,2632	2,3997		2,3917
CA3	$C_8^A, L_{4-8}^A, T_{(2,2)}^A, T_{(2,2)}^B$	2,2496	2,3914		
CA4	$C_8^A, C_{24}^A, C_{48}^A, C_{48}^B$	2,2663	2,3899	2,4043	
CA5	$C_{16}^A, L_{4-8}^A, T_{(2,2)}^A$	2,3371	2,3413	2,4119	2,4020
CA6	$C_{24}^A, L_{4-6-12}^A, C_{24}^B$	2,3578			
CA7	$C_{48}^A, C_{48}^B, C_{16}^A, C_{16}^B$	2,3341		2,3970	
CA8	C_{48}^A, C_{12}^A	2,3396	2,4164	2,3383	2,4062
CA9	C_{24}^A, C_{12}^A	2,3832	2,3219	2,4142	2,3386
CA10	C_{12}^A, L_{4-6-12}^A	2,3353	2,3364	2,4167	2,4066
CA11	$C_{12}^A, L_{4-6-12}^A, T_{(3,3)}^A$	2,3349	2,3392	2,4124	2,4077
CB	$C_{48}^B, C_{12}^A, C_{24}^A$	2,3420	2,3568	2,3514	

* Обозначения способов получения: L — слоевая (*layer* — «слой»), T — трубчатая (*tube* — «трубка»), C — кластерная (*cluster* — «кластер») структуры соответствующих предшественников; нижний индекс — символ, обозначающий вид предшественника (например, кластер Si_8 или слой 4–8); верхний индекс — метод получения фазы из предшественников: «A» — сшивка, «B» — совмещение)

получить лишь путем сшивки слоевых предшественников, B -фаз не существует. Из всех S -, T - и C -фаз кремния только две фазы — TB и CB — получаются путем совмещения предшественников, все остальные 19 фаз относятся к кремниевым фазам A -типа, получаемым сшивкой трубчатых, спиральных или кластерных предшественников. Предшественником фаз из кремния, содержащим минимальное число атомов, является каркасная молекула Si_4 (рис. 4, а), тогда как максимальное число атомов наблюдается в кремниевых слоях (рис. 2).

Обозначения кремниевых фаз по разработанной классификационной схеме следующим образом соответствуют названиям известных ранее фаз: $LA1$ — алмазный кремний (Si I); $LA2$ — гексагональный вюрцитоподобный политип кремния (Si IV); $LA4$ — кремниевая фаза $BC8$ (еще обозначается как Si III); спиральная фаза SA — спиральная каркасная структура Si - CFS .

Сравнительный анализ структур всех кремниевых фаз, состоящих из sp^3 гибридизированных атомов, показал, что разница между фазами может быть описана как различия в состояниях

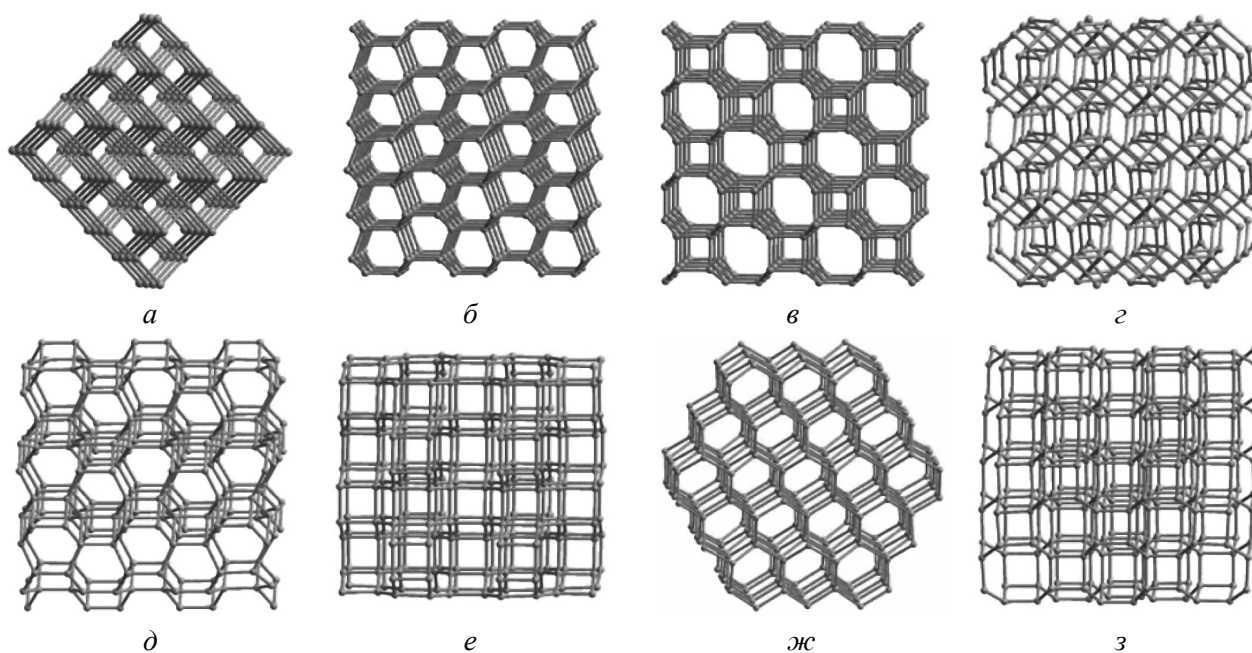


Рис. 9. Фрагменты кристаллических структур кремниевых фаз, образующиеся из слоевых предшественников:
а — LA1; б — LA2; в — LA3; г — LA4; д — LA5; е — LA6; ж — LA7; з — LA8

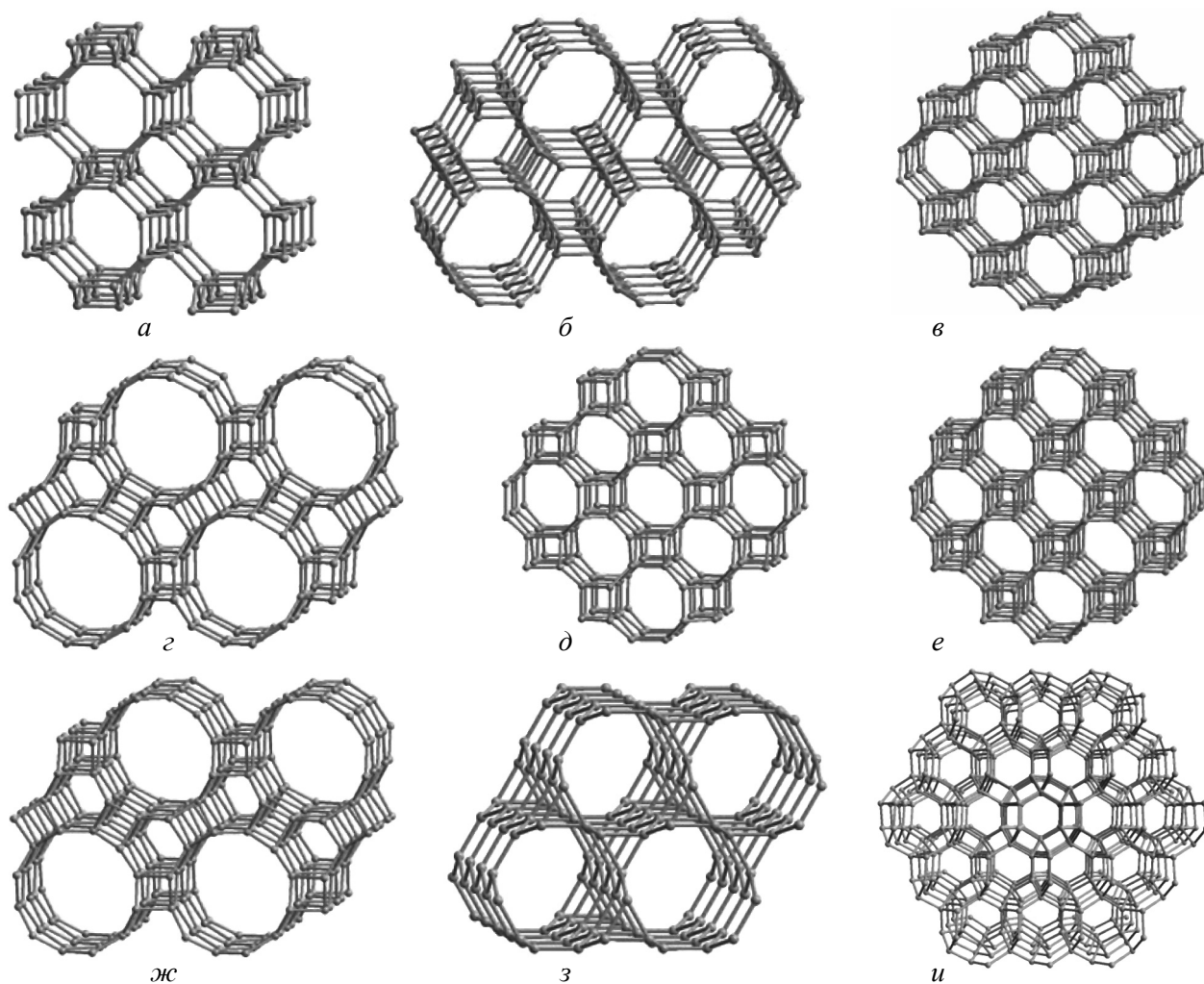


Рис. 10. Фрагменты структур кремниевых фаз, полученных из трубчатых и спиральных предшественников:
а — TA1; б — TA2; в — TA3; г — TA4; д — TA5; е — TA6; ж — TA7; з — TB; и — SA

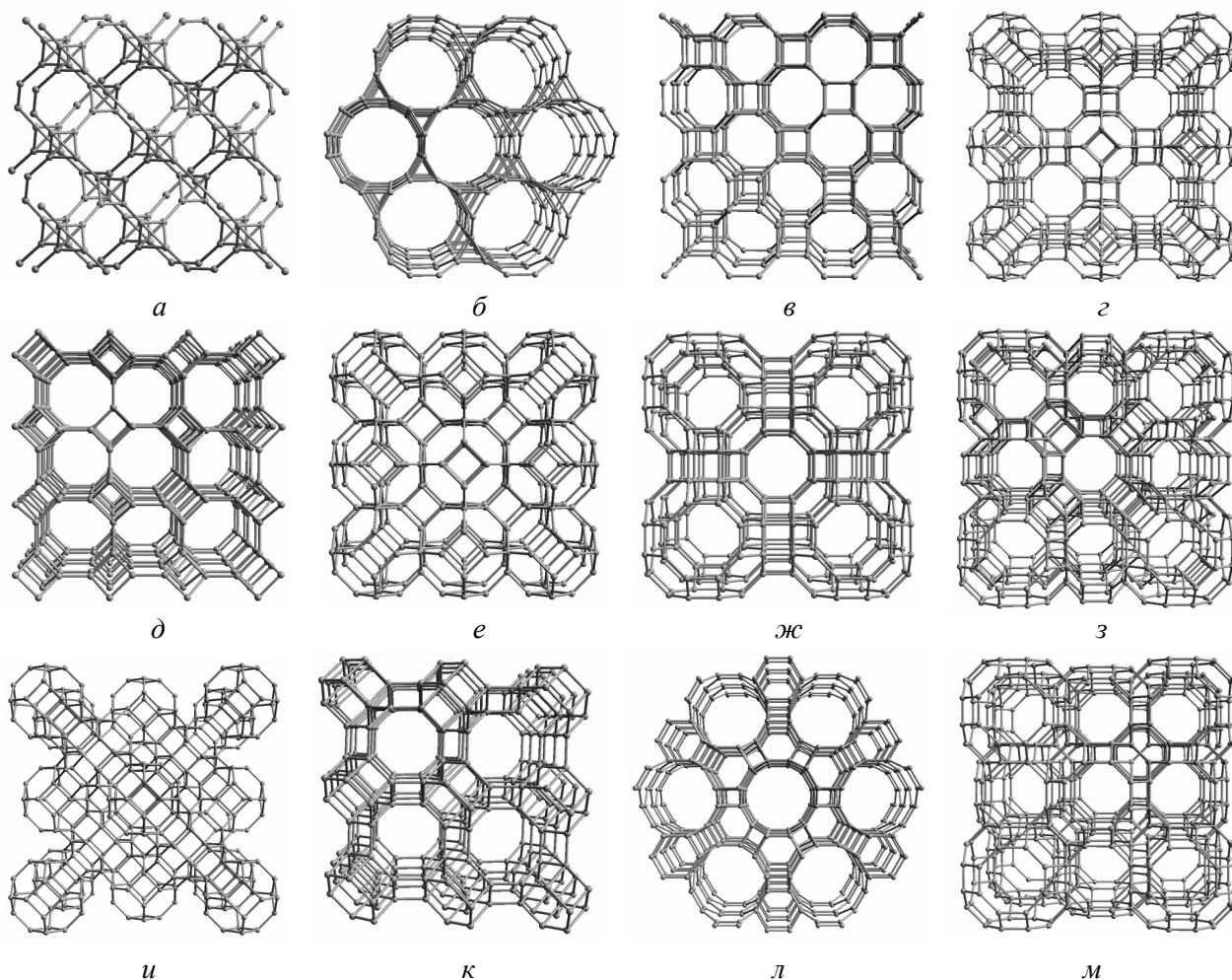


Рис. 11. Кристаллические структуры фуллереновых фаз:
 а — CA1; б — CA2; в — CA3; г — CA4; д — CA5; е — CA6; ж — CA7;
 з — CA8; и — CA9; к — CA10; л — CA11; м — CB

атомов в разных фазах. Эти различия в состояниях определяются относительной ориентацией σ кремний-кремниевых связей, образуемых каждым атомом. Структурное состояние атома (взаимная ориентация образуемых им связей) наиболее корректно описывается шестью углами β_{ij} ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3, 4$, где i и j — номера связей) между каждой парой из четырех связей (рис. 12). Еще одна группа параметров, которые характеризуют структурное состояние атома, — длины связей L_i . Установлено, что равенство длин связей L_i соответствует равенству трех углов β_{ij} ($i = \text{const}$; $i \neq j$), прилежащих к каждой из связей.

Для расчета структуры и свойств кремниевых фаз был использован ряд полуэмпирических квантово-механических методов — *MNDO* [35], *AM1* [36] и *PM3* [37–38], из которых наилучшее соответствие расчетных с экспериментальными структурными и энергетическими характе-

ристиками показал метод *AM1* (*Austin Model 1*). Поэтому геометрическая оптимизация структур всех кремниевых фаз производилась методом *AM1*. В качестве критерия завершения геометрической оптимизации структуры при расчетах было принято значение изменения градиента энергии 0,002 ккал/(Å·моль).

Углы между связями (β_{ij}) были измерены для всех кремниевых фаз во фрагментах геометрически оптимизированных структур. Численные значения углов приведены в табл. 1. Сравнительный анализ углов β_{ij} всех фаз показал, что значения этих углов изменяются в диапазоне от 60 до 144,736°. Во всех кремниевых фазах, за исключением алмазного кремния, углы между связями меньше или больше 109,471°. Причем установлено, что число углов β_{ij} , меньших 109,471°, может варьироваться в различных фазах от одного до трех, а число β_{ij} , больших 109,471°, — от трех до пяти.

Рассчитанные в кремневых фазах длины связей (табл. 1) находятся в пределах от 2,2361 до 2,4164 Å. Только в кремнии *LA1* и кремнии *CA6* все четыре σ -связи одинаковые, две или три разные связи наблюдаются в восьми фазах и, наконец, семь фаз характеризуются четырьмя видами σ -связей.

Еще одна структурная характеристика (*Rng*) кремневых фаз в символической форме описывает число ребер в кольцах, образуемых из минимального числа ковалентных связей и включающих один атом. В кристаллических структурах кремния число таких различных колец, проходящих через один атом, всегда шесть, так как в различных кольцах должно быть всегда две связи, прилежащих к выбранному атому, у каждого атома по четыре связи, и, следовательно, число различных комбинаций пар связей составляет шесть. На рис. 12 показан фрагмент структуры кремния *LA1*, который содержит шестичленное кольцо, полученное при замыкании 1-й и 4-й связей. В кремневых фазах четырех- и шестичленные кольца являются са-

мыми распространенными среди других колец и содержатся в 23 фазах, за ними следуют кольца из восьми звеньев — в 17 фазах, из трех звеньев — в четырех фазах, из двенадцати звеньев — в фазах *CA1* и *CA9*, из пяти звеньев — в спиральной *SA* фазе (табл. 2).

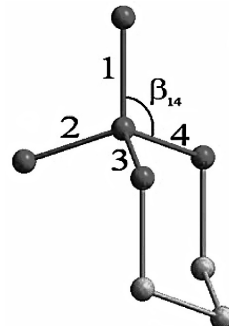


Рис. 12. Пример нумерации связей и определения угла β_{14} (кремний *LA1*)

Чтобы охарактеризовать деформацию структур кремневых фаз, был введен параметр *Def*, который представляет собой сумму модулей разности углов β_{ij} и β_0 (для кубического кремния Si I):

Таблица 2

Структурные характеристики кремневых алмазоподобных фаз (углы между связями)

Фаза	Углы между связями					
	$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
<i>LA1</i>						109,471
<i>LA2</i>			109,763			109,178
<i>LA3</i>	113,023				112,965	90,000
<i>LA4</i>			98,843			117,681
<i>LA5</i>	110,010	112,007	113,194	112,033	118,234	90,000
<i>LA6</i>		119,701	119,426	110,658		90,000
<i>LA7</i>	115,950	120,904	117,443	115,097		90,000
<i>LA8</i>	139,105	90,000		119,608		90,000
<i>TA1</i>		114,216	135,000	109,088		90,000
<i>TA2</i>		119,410	120,000	110,915		90,000
<i>TA3</i>	90,000		109,094		131,929	83,857
<i>TA4</i>	112,846	106,402	142,948	111,937		90,000
<i>TA5</i>	114,297	115,289	130,126	113,479		90,000
<i>TA6</i>	110,350		120,468		109,689	83,482
<i>TA7</i>	109,820	131,043	109,504	109,324	109,060	83,796
<i>TB</i>	117,229				116,809	60,000
<i>SA</i>	124,160				104,154	103,244
<i>CA1</i>			144,736			60,000
<i>CA2</i>		133,591	127,235	60,000		90,000
<i>CA3</i>			125,264			90,000
<i>CA4</i>	135,000		120,000			90,000
<i>CA5</i>	130,854	90,000	135,000	112,319		90,000
<i>CA6</i>	90,000				120,000	90,000
<i>CA7</i>	120,000	135,000		90,000	135,000	90,000
<i>CA8</i>	120,000	135,000	90,915	90,000	89,085	125,264
<i>CA9</i>	144,113	89,091	90,909	90,000		120,000
<i>CA10</i>	135,413	90,000	123,968	120,000	90,955	89,045
<i>CA11</i>	135,713	90,000	124,249	120,000		90,000
<i>CB</i>	90,000		135,000		120,000	60,000

$$Def = \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 |\beta_{ij} - \beta_0|, \text{ где } \beta_0 = 109,471^\circ.$$

Сравнительный анализ численных значений деформационных параметров для разных кремниевых фаз (табл. 2) показал, что значения Def заключены в интервале от 0 до $254,207^\circ$. Для кремниевых слоевых фаз величины параметра деформации изменяются от 0 ($LA1$) до $108,320^\circ$ ($LA8$), для фаз структурного типа TA и TB находятся в пределах от $48,187$ ($TA7$) до $90,754^\circ$ ($TA3$), для CA - и CB -фаз максимальны и варьируются от $81,058$ ($CA6$) до $254,207^\circ$ ($CA1$). Прослеживается корреляция между Def и числом колец, состоящих менее чем из шести звеньев, — значение деформационного параметра растет при уменьшении числа звеньев в кольцах и увеличении числа таких колец.

Элементарные ячейки кремниевых фаз (табл. 3) принадлежат следующим сингониям: кубической — 9 фаз, тетрагональной — 7 фаз, гексагональной — 8 фаз, тригональной — одна фаза, ромбической — три фазы.

Для кристаллических решеток кремниевых фаз были также измерены диаметры пор максимального размера (D_{pore}) (табл. 3). Минимальное значение D_{pore} ($1,526 \text{ \AA}$) принадлежит $LA4$ фазе, максимальное ($8,553 \text{ \AA}$) — $CA7$. В поры кремниевых фаз $TA4$, $TA7$, $CA1$, $CA2$, $CA4$, $CA7$, $CA8$, CB возможно допировать атомы химических элементов с атомным радиусом, не превышающим $3 \text{ \AA}$ (например, Li, Na, K, Rb, Cs). Прослеживается связь между диаметром наибольших пор и деформационным параметром — D_{pore} увеличивается при увеличении Def .

Таблица 3

Структурные параметры кремниевых фаз*

Фаза	Характеристики элементарной ячейки						$D_{pore}, \text{ \AA}$
	сингония	тип	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$Z, \text{ ат.}$	
$LA1$	Кубическая	F	5,405	-	-	8	2,340
$LA2$	Гексагональная	P	3,816	-	6,267	4	2,649
$LA3$	Тетрагональная	I	6,540	-	3,858	8	2,768
$LA4$	Кубическая	I	6,683	-	-	16	1,526
$LA5$	Ромбическая	C	7,627	6,710	6,482	16	2,903
$LA6$	Ромбическая	I	6,666	7,066	3,879	8	3,064
$LA7$	Ромбическая	C	7,771	6,912	6,693	16	3,361
$LA8$	Тетрагональная	I	7,099	-	8,090	16	4,311
$TA1$	Тетрагональная	I	9,943	-	3,864	16	4,898
$TA2$	Гексагональная	P	9,332	-	3,893	12	4,950
$TA3$	Тетрагональная	P	5,472	-	6,303	8	4,077
$TA4$	Гексагональная	P	10,596	-	6,530	24	6,884
$TA5$	Тетрагональная	I	10,648	-	6,615	32	3,965
$TA6$	Тетрагональная	I	10,635	-	6,284	32	3,864
$TA7$	Гексагональная	P	10,475	-	6,250	24	6,471
TB	Гексагональная	P	6,787	-	3,917	6	4,834
SA	Гексагональная	P	5,333	-	5,250	6	2,748
$CA1$	Кубическая	F	11,896	-	-	32	7,247
$CA2$	Гексагональная	P	7,920	-	7,522	12	6,075
$CA3$	Кубическая	I	7,380	-	-	16	3,694
$CA4$	Кубическая	P	8,995	-	-	24	8,361
$CA5$	Тетрагональная	I	11,134	-	6,602	32	5,088
$CA6$	Кубическая	I	6,669	-	-	12	5,098
$CA7$	Кубическая	I	11,396	-	-	48	8,553
$CA8$	Кубическая	I	14,181	-	-	96	8,526
$CA9$	Кубическая	F	18,958	-	-	192	5,845
$CA10$	Тригональная	R	10,484	-	11,134	36	6,064
$CA11$	Гексагональная	P	10,434	-	7,444	24	5,738
CB	Кубическая	F	14,668	-	-	96	8,541

* Тип решетки Браве: P — простая; C — базоцентрированная; R — ромбоэдрическая; I — объемноцентрированная; F — гранецентрированная

Плотности кремниевых фаз заключены в пределах от 0,886 для *CA1* фазы до 2,500 г/см³ для *LA4* (табл. 4). В результате сравнительного анализа данных табл. 2 было установлено, что плотность кремниевой фазы прямо пропорциональна параметру деформации *Def* (рис. 13, а), причем эта зависимость лучше всего интерполируется функцией вида $\rho = A_i + B_i \cdot Def$, где $A_i = (2,4 \pm$

$\pm 0,1)$ г/см³, $B_i = (-6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ г/(см³·угл. градус). Коэффициент упаковки (*f*) кремниевых фаз варьируется в диапазоне от 0,134 (кремний *CA1*) до 0,383 (кремний *LA4*) (табл. 4).

Сублимационные энергии (энергии атомизации) кремниевых фаз были рассчитаны методом *AM1* (табл. 2). Небольшое расхождение между вычисленным значением E_{sub} кремния Si I

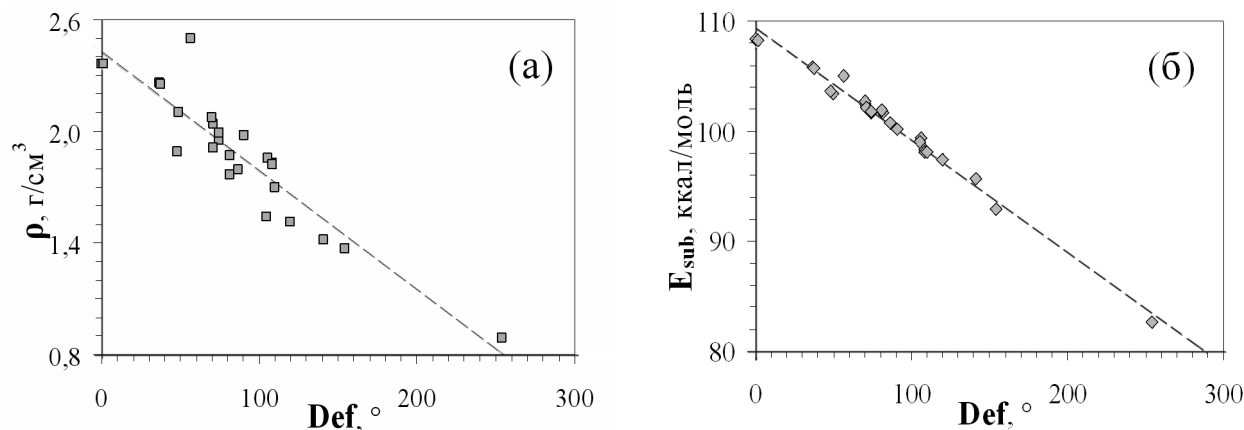


Рис. 13. Графики зависимостей, полученные для кремниевых фаз при использовании метода *AM1*:

- (а) — плотности (ρ) фазы от параметра деформации (*Def*);
(б) — энергии сублимации (E_{sub}) фазы от параметра деформации (*Def*)

Таблица 4

Свойства и структурные характеристики кремниевых фаз

Фаза	<i>Rng</i>	<i>Def</i> , °	ρ , г/см ³	<i>f</i>	E_{sub} , ккал/моль	<i>K</i> , ГПа
<i>LA1</i>	6 ⁶	0	2,363	0,340	108,5	104
<i>LA2</i>	6 ⁶	1,753	2,360	0,340	108,4	104
<i>LA3</i>	4 ¹ 6 ⁵	37,00	2,261	0,325	105,9	92,5
<i>LA4</i>	6 ⁶	56,51	2,500	0,383	105,0	-
<i>LA5</i>	4 ¹ 6 ⁵	37,59	2,250	0,325	105,7	92,5
<i>LA6</i>	4 ² 6 ³ 8 ¹	70,54	2,042	0,299	102,5	83,7
<i>LA7</i>	4 ² 6 ³ 8 ¹	70,45	2,076	0,301	102,7	82,2
<i>LA8</i>	4 ³ 8 ³	108,32	1,830	0,271	98,4	75,7
<i>TA1</i>	4 ² 6 ³ 8 ¹	74,35	1,953	0,289	101,6	84,3
<i>TA2</i>	4 ² 6 ⁴	70,79	1,906	0,281	102,1	79,6
<i>TA3</i>	4 ² 6 ² 8 ²	90,75	1,977	0,289	100,1	80,0
<i>TA4</i>	4 ² 6 ³ 8 ¹	81,33	1,763	0,261	101,7	75,3
<i>TA5</i>	4 ² 6 ³ 8 ¹	74,25	1,990	0,293	101,9	84,0
<i>TA6</i>	4 ¹ 6 ⁵	49,30	2,100	0,305	103,5	86,3
<i>TA7</i>	4 ¹ 6 ⁵	48,19	1,885	0,276	103,7	77,7
<i>TB</i>	3 ¹ 6 ⁵	85,58	1,791	0,253	100,7	67,1
<i>SA</i>	5 ⁵ 8 ¹	29,25	2,164	0,314	105,7	89,9
<i>CA1</i>	3 ³ 12 ³	254,21	0,886	0,128	82,6	33,7
<i>CA2</i>	3 ¹ 4 ² 8 ³	154,42	1,369	0,203	93,0	56,2
<i>CA3</i>	4 ³ 8 ³	105,79	1,856	0,273	99,4	79,3
<i>CA4</i>	4 ³ 6 ² 8 ¹	105,00	1,538	0,229	99,1	64,1
<i>CA5</i>	4 ³ 8 ³	108,17	1,823	0,274	98,1	77,3
<i>CA6</i>	4 ² 6 ⁴	81,058	1,887	0,278	102,0	74,1
<i>CA7</i>	4 ³ 6 ¹ 8 ²	120,00	1,513	0,225	97,4	59,0
<i>CA8</i>	4 ³ 6 ¹ 8 ²	110,26	1,700	0,236	98,1	69,8
<i>CA9</i>	4 ³ 6 ² 12 ¹	114,11	1,314	0,195	97,0	55,2
<i>CA10</i>	4 ³ 6 ¹ 8 ²	109,38	1,596	0,240	98,4	69,0
<i>CA11</i>	4 ³ 6 ¹ 8 ²	109,96	1,595	0,239	98,3	70,7
<i>CB</i>	3 ¹ 4 ¹ 6 ² 8 ²	141,06	1,419	0,207	95,7	54,4

(108,3 ккал/моль) и экспериментальным [24] (107 ккал/моль) свидетельствует о корректности вычисленных значений энергии сублимации для кремниевых фаз. Значения сублимационной энергии, представленные в табл. 4, находятся в интервале от 82,6 ккал/моль для кремния *CA1* до 108,3 ккал/моль для кремния *LA1* и *LA2*. Наибольшими энергиями сублимации обладают кремниевые фазы с высокими плотностями. Прослеживается зависимость энергии сублимации кремниевой фазы от параметра деформации (рис. 13, б); эта зависимость хорошо аппроксимируется функцией вида $E_{sub} = A_2 + B_2 \cdot Def$, где $A_2 = (109,4 \pm 0,6)$ ккал/моль и $B_2 = (-102 \pm 5) \cdot 10^{-3}$ ккал/(моль·угл. градус).

Кроме того, были выполнены расчеты объемных модулей для кремниевых фаз с алмазоподобной структурой (табл. 4). Сравнительный анализ показывает, что численные значения модулей не превышают значения, характерного для кубического кремния Si I (фаза *LA1*).

Фазы с одинаковым параметром *Rng* имеют близкие значения структурных параметров и свойств. Так, например, для фаз *LA6*, *LA7*, *TA1*, *TA4*, *TA5*, у которых параметр *Rng* равен $4^26^38^1$, наблюдаются близкие значения плотностей (2,042, 2,076, 1,953, 1,763, 1,990 г/см³ соответственно), коэффициентов упаковки (0,299, 0,301, 0,289, 0,261, 0,293) и энергий сублимации (102,5, 102,7, 101,6, 101,7, 101,9 ккал/моль). Также одинаковые значения параметра *Rng* имеют фазы *LA1*, *LA2* и *LA4* (6^6), *LA3*, *LA5*, *TA6* и *TA7* (4^16^5), *TA2* и *CA6* (4^26^4), *LA8* и *CA3* (4^38^3), *CA7* и *CA8* ($4^36^18^2$).

Для расчета теоретических рентгенограмм кремниевых фаз была специально разработана компьютерная программа. Тестирование программы и методики расчета было выполнено при сопоставлении экспериментально полученной [39] и рассчитанной по этим экспериментальным структурным данным рентгенограмм алмазного кремния с ГЦК структурой. В результате сравнительного анализа установлено, что расхождение в интенсивностях пиков не превышает 3,4 %. Соответствие между экспериментальной и теоретической рентгенограммами Si I говорит о надежности выполненных расчетов для всех кремниевых фаз.

Примеры теоретически рассчитанных штрих-рентгенограмм поликристаллических кремниевых фаз при температуре 298 К приведены на рис. 14, в качестве структурных характеристик

фаз были использованы данные, полученные с помощью метода *AM1* (табл. 1, 2).

Стоит отметить, что идентификация новых кремниевых фаз не должна вызвать затруднений, так как рассчитанные рентгенограммы этих фаз значительно отличаются от рентгенограммы Si I (кремния *LA1*).

Заключение

Итак, в результате выполненных исследований предложена классификационная схема кремниевых фаз, в которых все атомы находятся в эквивалентных кристаллографических состояниях. Установлена возможность существования 28 кремниевых фаз, описание структурных параметров и свойств 25 из которых приведены в данной работе впервые. Описанные в данной работе фазы могут быть также классифицированы с точки зрения систематизационной схемы для кристаллических сеток [40–42]. Полуэмпирическим квантово-механическим методом *AM1* рассчитаны геометрически оптимизированные структуры кластеров кремниевых фаз, определены их структурные параметры и такие свойства, как плотность и энергия сублимации, кроме того, установлены взаимосвязи между этими структурными параметрами и свойствами. Выполнен расчет рентгенограмм всего ряда алмазоподобных кремниевых фаз.

Сублимационные энергии всех кремниевых фаз ниже энергии сублимации алмазного кремния с ГЦК структурой, что указывает на их меньшую термодинамическую устойчивость. Наиболее вероятный способ экспериментального синтеза кремниевых фаз — получение их из кремния (Si I) при воздействии на него ударными нагрузками или сдвиговыми деформациями (как получен Si IV), а также декомпрессией кремниевых фаз сильного сжатия. Новые кремниевые фазы могут найти практическое применение в электронике, а также в качестве молекулярных сит и структур для адсорбции водорода.

Список литературы

1. Godwod, F. Application of a precise double X-ray spectrometer for accurate lattice parameter determination / F. Godwod, R. Kowalczyk, Z. Szmíd // Phys. Status Solidi A. 1974. Vol. 21. P. 227–234.
2. Физические величины : справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М. : Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

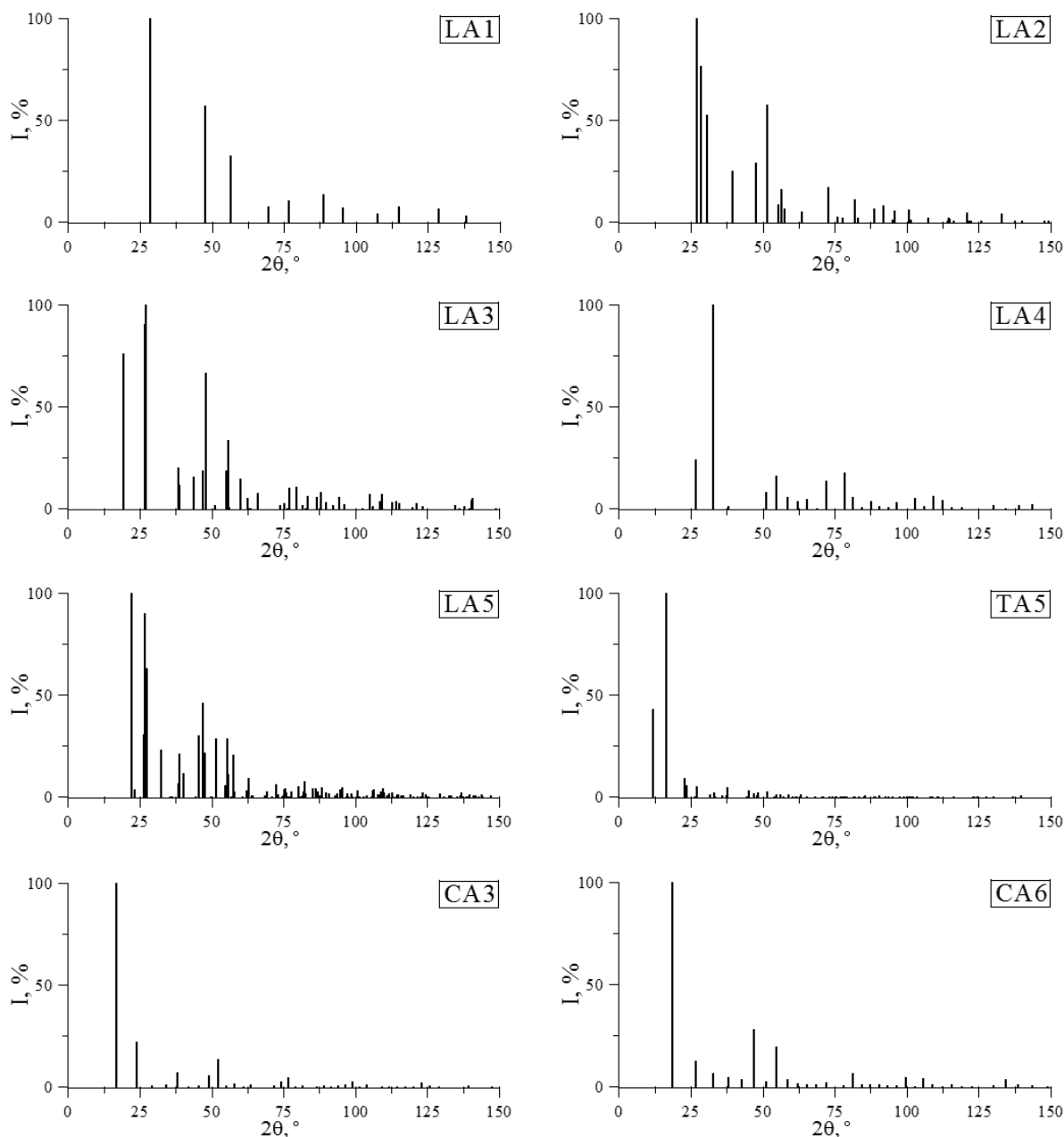


Рис. 14. Штрих-рентгенограммы кремниевых фаз

3. McSkimin, H. J. Measurement of elastic constants at low temperatures by means of ultrasonic waves — data for silicon and germanium single crystals, and for fused silica / H. J. McSkimin // *J. Appl. Phys.* 1953. Vol. 24. P. 988–997.

4. Wentorf, R. H. Two new forms of silicon / R. H. Wentorf, J. S. Kasper // *Science*. 1963. Vol. 139. P. 338–339.

5. Besson, J. M. Electrical properties of semimetallic silicon III and semiconductive silicon IV at ambient pressure / J. M. Besson [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 59. P. 473–476.

6. Zhang, Y. Stable hexagonal-wurtzite silicon phase by laser ablation / Y. Zhang, Z. Iqbal, S. Vijayalakshmi, H. Grebel // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75. P. 2758–2760.

7. Yeh, C.-Y. Zinc-blende — wurtzite polytypism in semiconductors / C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1992. Vol. 46. P. 10086–10097.

8. Malone, B. D. Ab initio survey of the electronic structure of tetrahedrally bonded phases of silicon / B. D. Malone, J. D. Sau, M. L. Cohen // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 035210.

9. Monomura, S. Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III-V compounds / S. Monomura, H. G. Drickamer // *J. Phys. Chem. Solids*. 1962. Vol. 23. P. 451–456.

10. Kasper, J. S. The crystal structures of new forms of silicon and germanium / J. S. Kasper, S. M. Richards // *Acta Crystallogr.* 1964. Vol. 17. P. 752–755.

11. Crain, J. Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon / J. Crain [et al.] // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50, № 17. P. 13043–13046.
12. Crain, J. Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. I. Ab initio treatment / J. Crain [et al.] // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49. P. 5329–5340.
13. Kasper, J. S. Clathrate structure of silicon $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 11$) / J. S. Kasper [et al.] // *Science*. 1965. Vol. 150. P. 1713–1714.
14. Reny, E. High pressure synthesis of an iodine doped silicon clathrate compound / E. Reny [et al.] // *Chem. Commun.* 2000. P. 2505–2506.
15. Daisenberger, D. Crystal-liquid interfaces and phase relations in stable and metastable silicon at positive and negative pressure / D. Daisenberger, P. F. McMillan, M. Wilson // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 214101.
16. Vobev, S. Clathrates of group 14 with alkali metals: an exploration / S. Vobev, S. C. Sevon // *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 153. P. 92–105.
17. San-Miguel, A. High pressure behavior of silicon clathrates: a new class of low compressibility materials / A. San-Miguel [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83. P. 5290–5293.
18. Chang, K. J. Solid-solid phase transitions and soft phonon modes in highly condensed Si / K. J. Chang, M. L. Cohen // *Phys. Rev. B*. 1985. Vol. 31. P. 7819–7826.
19. Ivashchenko, V. I. Simulations of indentation-induced phase transformations in crystalline and amorphous silicon / V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 035205.
20. Purwanto, W. Pressure-induced diamond to β -tin transition in bulk silicon: a quantum Monte Carlo study / W. Purwanto, H. Krakauer, S. Zhang // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. P. 214116.
21. Duclos, S. J. Experimental study of the crystal stability and equation of state of Si to 248 GPa / S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. P. 12021–12028.
22. McMahon, M. I. Pressure dependence of the Imma phase of silicon / M. I. McMahon [et al.] // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50. P. 739–743.
23. Olijnyk, H. Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa / H. Olijnyk, S. K. Sikka, W. B. Holzapfel // *Phys. Lett. A*. 1984. Vol. 103 (3). P. 137–140.
24. Yin, M. T. Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge / M. T. Yin, M. L. Cohen // *Phys. Rev. B*. 1982. Vol. 26. P. 5668–5687.
25. Zhao, Y.-X. New metastable phases of silicon / Y.-X. Zhao [et al.] // *Solid State Commun.* 1986. Vol. 59. P. 679–682.
26. Needs, R. J. First-principles pseudopotential study of the structural phases of silicon / R. J. Needs, A. Mujica // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51. P. 9652–9660.
27. McMahon, M. I. New high-pressure phase of Si / M. I. McMahon, R. J. Nelmes // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. P. 8337–8340.
28. Gaal-Nagy, K. Phonons in the β -tin, Imma, and sh phases of silicon from ab initio calculations / K. Gaal-Nagy, D. Strauch // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73. P. 014117.
29. Piltz, R. O. Structure and properties of silicon XII: a complex tetrahedrally bonded phase / R. O. Piltz [et al.] // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52. P. 4072–4085.
30. Haberl, B. Structural characterization of pressure-induced amorphous silicon / B. Haberl [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. P. 155209.
31. Boyer, L. L. New low-energy crystal structure for silicon / L. L. Boyer [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67. P. 715–718.
32. Kim, D. E. Deformation pathway to high-pressure phases of silicon during nanoindentation / D. E. Kim, S. I. Oh // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. P. 013502.
33. Грешняков В. А., Беленков Е. А. Структура алмазоподобных фаз // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 2011. Т. 140 (1). С. 99–111.
34. Dresselhaus, M. S. Carbon fibers based on C_{60} and their symmetry / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45. P. 6234–6242.
35. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Applications and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. P. 4899–4907.
36. Dewar, M. J. S. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M. J. S. Dewar [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107, № 15. P. 3902–3909.
37. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method / J. J. P. Stewart // *J. Comput. Chem.* 1989. Vol. 10. P. 209–220.
38. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications / J. J. P. Stewart // *J. Comput. Chem.* 1989. Vol. 10. P. 221–264.
39. Morris, M. C. Standard X-ray diffraction powder patterns / M. C. Morris [et al.] // *Natl. Bur. Stand. Monogr.* 1976. Vol. 25. Sec. 13. P. 35.
40. O'Keeffe, M. Uninodal 4-connected 3D nets. III. Nets with three or four 4-rings at a vertex / M. O'Keeffe // *Acta Cryst. A*. 1995. Vol. 51. P. 916–920.
41. Delgado-Friedrichs, O. Systematic enumeration of crystalline networks / O. Delgado-Friedrichs [et al.] // *Nature*. 1999. Vol. 400. P. 644–647.
42. Lord, E. A. New Geometries for new materials / E. A. Lord, A. L. Mackay, S. Ranganathan. Cambridge : University Press, 2006. 235 p.