

Л.И. Гречихин (Белорусская государственная академия авиации, г. Минск),
 С.Д. Латушкина (Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск),
 В.М. Комаровская (Белорусский национальный технический университет, г. Минск),
 Ю. Шмермбекк (Берлинский технический университет, Германия)
 E-mail: Maratovna81@tut.by

Кластерная структура кремния и конструкция его поверхности

Разработана общая модель формирования молекулярных и кластерных структур с учетом ковалентной, ионной, наведенной, электрон-дипольной и диполь-дипольной связи. В конденсированном состоянии кластеры кремния формируются трехатомными молекулами. Межкластерная связь определяется бинарным взаимодействием сцепленных кластерных структур. Теоретически и экспериментально обоснована конструкция кристаллического кремния.

Ключевые слова: кремний, поверхность кремния, кластеры, взаимодействие частиц в кластере, межкластерное взаимодействие.

One has developed a general model of formation of molecular and cluster structures taking into account covalent, ionic, electron-dipole and dipole-dipole bond. In the condensed state silicon clusters are formed by three-atomic molecules. The inter-cluster bond is defined by binary interaction of coupled cluster structures. The construction of crystalline silicon has been substantiated theoretically and experimentally.

Keywords: silicon, silicon surface, clusters, interaction of particles in a cluster, inter-cluster interaction.

Введение

Для упрочнения конструкционных деталей применяются разные способы нанесения износостойких покрытий. При этом высокая сцепляемость покрытия с основой определяется межатомными, межмолекулярными и межкластерными взаимодействиями в зоне контакта. В этой связи важно знать структуру взаимодействующих поверхностей на атомном, молекулярном и кластерном уровнях. Экспериментально исследовать структуру поверхностей на таких уровнях стало возможным после изобретения Г. Биннингом и Д. Гербером в 1981 г. силового сканирующего туннельного микроскопа. В результате были получены первые изображения поверхности кремния Si(111), на которой реализуется наиболее плотная упаковка. Радиус атома кремния получен в пределах 1,4...1,6 Å. По квантово-механическим расчетам в соответствии с [1], радиус атома кремния равен 1,56 Å, а по расчетам, выполненным в [2], — 1,47 Å. Радиус атома кремния, измеренный с применением рентгеноструктурного анализа, составляет 1,18 Å [3]. Значение радиуса атома кремния 1,18 Å следует рассматривать как ковалентный радиус, а не как радиус атома. Радиус атома, измеренный с применением силового сканирующего туннельного микроскопа, соответствует квантово-механическому радиусу, и его следует рассматривать как реальный радиус атома кремния. Конструкция поверхности Si(111) характеризуется для кремния распределением атомов. Почему для кремния реализуется такая конструкция остается неясным.

Поэтому возникла **цель:** теоретически обосновать кристаллическую структуру и как эта структура проявляется на поверхности с учетом кластерного строения конденсированного состояния на примере кремния.

Поставленная цель может быть достигнута путем решения следующих задач:

1. Определить энергию связи при образовании двух- и трехатомных молекул кремния.
2. Определить энергию связи между частицами кремния внутри кластерных структур.
3. Определить энергию связи между кластерами кремния в межкластерной решеточной структуре.
4. Определить энергию связи между частицами кремния в плотноупакованном состоянии.
5. Обосновать экспериментальные результаты, полученные на силовом сканирующем туннельном микроскопе.

Последовательно рассмотрим перечисленные задачи для конкретно выбранной поверхности кремния Si(111).

Энергия образования двухатомных и трехатомных молекул кремния

При бинарном взаимодействии учитываются следующие типы связей: *ковалентная, ионная, наведенная, электрон-дипольная, диполь-дипольная.*

Ковалентная связь обусловлена взаимным обменом валентными электронами двух взаимодействующих частиц. Впервые такая связь была применена для получения энергии диссоциации молекулы водорода Гайт-

лером и Лондоном с использованием уравнения Шредингера. Для более сложных атомных и молекулярных систем разработана двухчастичная квантовая механика [5], в которой обменная энергия взаимодействия определяется достаточно сложным образом.

Непосредственный обмен валентными электронами между взаимодействующими частицами определяет энергию связи в динамике. Для одноэлектронной задачи метод решения был предложен Шредингером, а для многоэлектронной системы этот метод разработан в [5, 6] и представляется в обобщенном виде следующим образом:

$$E_{\text{св.рез}} = \begin{cases} -\frac{2E_{\text{св.0}}r_e^6}{r^6} + \frac{E_{\text{св.0}}r_e^{12}}{r^{12}} & \text{при } r \leq r_e; \\ \sum_{i=1}^3 N_i \kappa_i^2 \left[\sum_{k=0}^3 \sum_{l=0}^3 Z_{a,k}^* Z_{b,l}^* \int \int \rho_{e,a}(\epsilon_k) \rho_{e,b}(\epsilon_l) \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} \right) d\epsilon_k d\epsilon_l \right] & \text{при } r < r_e, \end{cases} \quad (1)$$

где $E_{\text{св.рез}}$ — энергия связи взаимодействующих частиц в зависимости от расстояния между ними; $E_{\text{св.0}}$ — энергия связи между частицами на равновесном расстоянии; r_e — равновесное расстояние между взаимодействующими частицами; N_i — число частиц в i -й координационной сфере; κ_i — коэффициент видности; $Z_{a,k}^*$, $Z_{b,l}^*$ — эффективные заряды взаимодействующих частиц; $\rho_{e,a}(\epsilon_k)$, $\rho_{e,b}(\epsilon_l)$ — распределения электронной плотности ρ_e вокруг силовых центров a и b взаимодействующих частиц с энергиями ϵ_k и ϵ_l в k -м и l -м энергосостояниях; $H_{1,1}$, $H_{1,2}$ и S — интегралы кулоновский, обменный и перекрытия соответственно.

В потенциале взаимодействия (1) на расстояниях, меньших равновесного, для атомных частиц применяется эмпирический потенциал Леннарда—Джонса, а для молекулярных систем наиболее целесообразно использовать аппроксимацию Морза. Полученная таким образом обменная связь предполагает, что вытянутые орбиты валентных электронов максимально перекрываются и обеспечивают валентную σ -связь. π -связь в двухчастичной квантовой механике заменяется эффективной σ -связью. При этом дипольные электрические моменты, возникающие вследствие деформации электронных оболочек, направлены противоположно. Ковалентная связь их удерживает в этом направлении. Если при каком-то воздействии один из диполей в двухатомной молекуле изменяет свое направление на обратное, то обменная связь резко ослабляется. В этом случае обменная связь практически исключается и включаются электрон-дипольная и диполь-дипольная связи. Такая ситуация может возникать в конденсированном состоянии под влиянием внешнего возмущения.

Ионная связь. При бинарном взаимодействии двух одинаковых частиц или разных частиц энергия ионной связи определяется по формуле

$$E_{\text{ион}} = [(1 - P_1)P_2 + P_1(1 - P_2)]S(1 - S) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e}, \quad (2)$$

где P_1 , P_2 — вероятности пребывания валентного электрона вблизи первой и второй взаимодействующих частиц соответственно; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; e — заряд электрона.

Наведенная связь обусловлена возникновением потенциального барьера между взаимодействующими частицами при обмене валентными электронами. Электрон, переходя от одной частицы к другой, частично отражается и задерживается на границе раздела взаимодействующих частиц. Вероятность такого события равна произведению $P_1(1 - S)$. Одновременно и второй электрон отражается от границы раздела с вероятностью $P_2(1 - S)$. Возникшее облако электронной плотности содержит заряд $\Delta Q = P_1 P_2 (1 - S)^2 e$, который на границе раздела создает отрицательный барьер. Очевидно, что часть потока частиц на границе раздела вследствие туннельного эффекта преодолевает этот барьер, и тогда заряд, который задерживается, составит

$$\Delta Q = P_1 P_2 (1 - S)^2 (1 - D) e.$$

Здесь $D = \exp\left(-\frac{4\pi d_b}{h} \sqrt{2m_e d\phi}\right)$ — коэффициент прозрачности потенциального барьера; d_b — ширина потенциального барьера, $d_b = r_a + r_b - r_e$; r_a , r_b — ковалентные радиусы взаимодействующих частиц; m_e — масса электрона; $d\phi = \frac{\Delta Q e}{4\pi\epsilon_0 r_{1(2)}}$ — кулоновский потенциал.

$r_{1(2)}$ — расстояние от потенциального барьера до центра первой или второй взаимодействующей частицы; e — заряд электрона.

Возникший наведенный электрический заряд взаимодействует с первой и второй частицами. В результате возникает дополнительная энергия связи

¹ Эту энергию ранее не учитывали в ковалентной связи. Поэтому энергию связи взаимодействующих частиц в молекулах получали чисто качественно, используя разные аппроксимации.

$$E_{\text{навед}} = -\frac{\Delta Q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_1^* e - \Delta Q/2}{r_1} + \frac{Z_2^* e - \Delta Q/2}{r_2} \right), \quad (3)$$

Z_1^*, Z_2^* — эффективные заряды первой и второй части соответственно; $r_1 = 0,5(r_e + r_a - r_b)$, $r_2 = 0,5(r_e - r_a + r_b)$ — расстояния от центра потенциального барьера первой и второй взаимодействующих частиц.

Возникающие электрон-дипольная и диполь-дипольная связи зависят от взаимного расположения встроенных дипольных электрических моментов взаимодействующих частиц. Поэтому оба эти типа связей для двухатомных и трехатомных молекул различны.

Электрон-дипольная связь. Встроенные дипольные электрические моменты возникают вследствие деформации сферически симметричной внутренней оболочки под воздействием P -, D - или F -оболочки. Методика расчета встроенных дипольных электрических моментов сложных атомных систем разработана и описана в работе [7].

Наведенный отрицательный заряд взаимодействует с наведенными электрическими моментами. В результате частицы отталкиваются друг от друга с энергией

$$E'_{e-d} = 2 \frac{\Delta Q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{P_{3,1}}{r_1^2} + \frac{P_{3,2}}{r_2^2} \right), \quad (4)$$

$P_{3,1}, P_{3,2}$ — встроенные дипольные электрические моменты первой и второй частиц соответственно.

Диполь-дипольная связь. При противоположном расположении диполей

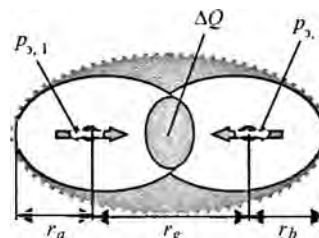


Рис. 1. Общий вид двухатомной молекулы

$$E_{d-d} = 2 \frac{P_{3,1} P_{3,2}}{4\pi\epsilon_0 r_e^3}. \quad (5)$$

Исходные данные для рассматриваемых взаимодействующих частиц взяты из справочников [1–4].

Образование двухатомных молекул кремния. Общая картина взаимодействия атомов в двухатомных молекулах показана на рис. 1. Такое расположение встроенных дипольных электрических моментов имеет место для всех двухатомных молекул, так как в этом случае происходит максимальное перекрытие волновых функций взаимодействующих частиц их вытянутыми орбитами.

Если рассматривать последовательное расположение встроенных электрических диполей взаимодействующих частиц в двухатомной молекуле, то ковалентная связь резко ослабевает. Практически она уменьшается почти в два раза. Результаты конкретного расчета энергий связи для двухатомной молекулы кремния приведены в таблице. Очевидно, что последовательное расположение встроенных дипольных электрических моментов в свободных двухатомных молекулах кремния приводит к резкому уменьшению энергий связи, и это противоречит эксперименталь-

Энергии связи для разных типов взаимодействий атомарных частиц кремния, дипольный электрический момент и энергия ионизации образующейся молекулы

Параметр	Взаимодействующие частицы				
	Si + Si \Rightarrow Si ₂	Si + Si \Rightarrow Si ₂	Si + Si ₂ \Rightarrow Si ₃ (см. рис. 2, а)	Si + Si ₂ \Rightarrow Si ₃ (см. рис. 2, б)	Si ₃ + Si ₂ \Rightarrow Si ₆
$r_e, \text{Å}$	2,349	2,349	2,047	2,047	3,586
$E_{\text{ков}}, \text{эВ}$	-3,105	-1,552	-2,542	-2,542	-0,280
$E_{\text{ион}}, \text{эВ}$	-0,346	-0,346	-0,316	-0,316	-0,011
$E_{\text{навед}}, \text{эВ}$	$-4,1 \cdot 10^{-5}$	$-2,0 \cdot 10^{-5}$	-0,130	-0,130	-0,002
$E_{e-d}, \text{эВ}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0	$-7,4 \cdot 10^{-4}$	-0,016	0
$E_{d-d}, \text{эВ}$	0,0415	-0,021	-0,020	-0,020	-0,014
$E_{\text{дс}}, \text{эВ}$	-3,409	-1,919	-3,008	-3,003	-0,308
Наведенный заряд $\cdot 10^{20}$, Кл	$4,29 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$6,93 \cdot 10^{-2}$	$6,93 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
p_3 , Кл·м $\cdot 10^{30}$	2,19	4,38	0	0	2,19
Потенциал ионизации θ , В	8,39	8,39	8,42	8,42	—
Среднеэффективный радиус молекулы $r_{\text{эфф}}, \text{Å}$	1,757	1,757	2,122	2,122	—

ным данным по энергии диссоциации двухатомной молекулы кремния. По мере образования двухатомных молекул кремния включаются взаимодействия двухатомных молекул с отдельными атомами с образованием трехатомных молекул кремния.

Образование трехатомной молекулы кремния. Трехатомная молекула образуется путем взаимодействия атома с двухатомной молекулой. Такая модель показана на рис. 2.

Расчет обменной энергии, энергий ионной и наведенной связи для трехатомной молекулы производится по тем же формулам, которые применяются при расчетах энергий диссоциации двухатомных молекул, а электрон-дипольная и диполь-дипольная связи рассчитываются по своим формулам. В ковалентной связи обмен валентными электронами приводит к возникновению отрицательного потенциального барьера между взаимодействующими частицами. Встроенные дипольные электрические моменты двухатомной молекулы направлены в область отрицательного потенциального барьера. При взаимодействии атома с двухатомной молекулой ее отрицательный потенциальный барьер удерживает в направлении к центру двухатомной молекулы дипольный электрический момент атома, как это показано на рис. 2. Учитывая данное обстоятельство, можно утверждать, что наведенный заряд в двухатомной молекуле ΔQ , взаимодействуя с дипольным моментом атома (см. рис. 2), увеличивает энергию разрыва связи, а наведенный заряд между атомом и молекулой, взаимодействуя с дипольными моментами двухатомной молекулы в положении, показанном на рис. 2, а, наоборот, ослабляет энергию разрыва связи. В положении, показанном на рис. 2, б, эти увеличение и уменьшение энергии разрыва связи взаимно исключаются. Для описания всех возможных дополнительных энергий связи введем следующие обозначения:

$$r_m = 2r_{\text{ков}}; r_1 = \sqrt{r_m^2 - (r_e/2)^2}; r_2 = \sqrt{(r_1^2 + r_e^2)/4};$$

$$\alpha = \arctg(2r_1/r_e); \beta = \arctg(r_1/r_e).$$

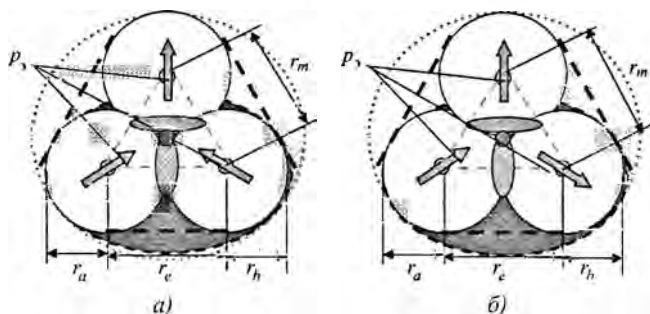


Рис. 2. Общий вид трехатомной молекулы: а — нормальное расположение встроенных дипольных электрических моментов в молекуле; б — последовательное расположение встроенных дипольных электрических моментов в двухатомной молекуле

Тогда дополнительные энергии связей для положения показанного на рис. 2, а, будут определяться выражениями

$$E = -2 \frac{dq}{4\pi\epsilon_0 r_1} [(Z_1^* + Z_2^*)e - dq]; E_1 = 2 \frac{\Delta Q dq}{4\pi\epsilon_0 r_1};$$

$$E_2 = 16 \frac{dqp_3}{4\pi\epsilon_0 (r_1^2 + r_2^2)} \cos\beta,$$

$$E_3 = -8 \frac{dqp_3}{4\pi\epsilon_0 r_1^2}; E_4 = -4 \frac{p_3^2}{4\pi\epsilon_0 r_m^2} \cos^2 \alpha, \quad (6)$$

где p_3 — встроенный дипольный электрический момент атома; dq — наведенный заряд между атомом и двухатомной молекулой.

При положении встроенных дипольных электрических моментов, показанном на рис. 2, б, энергии $E_2 = 0$ и $E_4 = 0$.

Результаты выполненных расчетов для кремния при положениях дипольных моментов, показанных на рис. 2, а, б, приведены в таблице. Энергия разрыва связи в трехатомной молекуле кремния незначительно отличается от энергии диссоциации двухатомной молекулы в меньшую сторону. При этом энергия разрыва связи не отличается при изменении положения дипольных моментов внутри двухатомной молекулы. Присутствие атома кремния вблизи двухатомной молекулы приводит к тому, что дипольные моменты в двухатомной молекуле могут располагаться друг относительно друга произвольным образом. Следовательно, при формировании кластерных структур из трехатомных молекул в конденсированном состоянии дипольные электрические моменты атомов двухатомной молекулы располагаются по отношению к центру трехатомной молекулы так, чтобы энергия связи между взаимодействующими частицами внутри кластера была максимальной. Такое

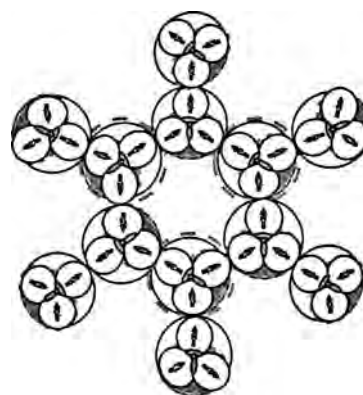


Рис. 3. Кластер кремния в конденсированном состоянии

необычное свойство трехатомных молекул кремния позволяет формироваться кластерным структурам максимальной энергией бинарной связи так, как показано на рис. 3. На рис. 3 молекулы с последовательным направлением дипольных электрических моментов в двухатомной молекуле выделены пунктирной окружностью. Энергия бинарной связи в таком кластере в непосредственном контакте определяется ковалентной и ионной связями между трехатомными молекулами и диполь-дипольной связью между атомами кремния.

Ковалентный радиус трехатомной молекулы кремния составляет 2,122 Å. В процессе образования кластерных структур из трехатомных молекул равновесное расстояние между молекулами должно быть меньше двойного ковалентного радиуса.

Равновесное расстояние между молекулами в кластере может быть найдено, если известна температура кипения. При температуре кипения кластерные образования распадаются на отдельные молекулы (атомы). Это обусловлено тем, что энергия теплового движения равна энергии бинарного взаимодействия между частицами кластера. На основании такого равенства определяется равновесное расстояние между частицами внутри кластера. Для кремния температура кипения равна 3573 К [3]. При такой температуре энергия теплового движения равна энергии бинарного взаимодействия между частицами внутри кластера. Для кремния это произойдет, когда расстояние между трехатомными молекулами составит 3,586 Å. Данное расстояние меньше двойного ковалентного радиуса, как это требуется для всех молекулярных систем.

Межкластерное взаимодействие

Непосредственно кластеры кремния в конденсированном состоянии взаимодействуют странным образом. Они как бы сцепляются друг с другом. В результате между центральной частью кластеров образуется прослойка из трехатомных молекул. На рис. 4 показано расположение кластеров кремния в кристаллическом состоянии. Межкластерное взаимодействие обусловлено только диполь-дипольной связью, энергия которой

$$E_{\text{св}} = 16 \frac{p_{\alpha,1} p_{\alpha,2} \cos 30^\circ \cos 60^\circ}{4\pi \epsilon_0 (2r_{\text{ков}})^3} = 0,142 \text{ эВ.} \quad (7)$$

Такая связь полностью будет разрушена при температуре 1647 К. Полный разрыв межкластерной связи возникает при температуре плавления. Температура плавления кремния составляет 1688 К. Совпадение

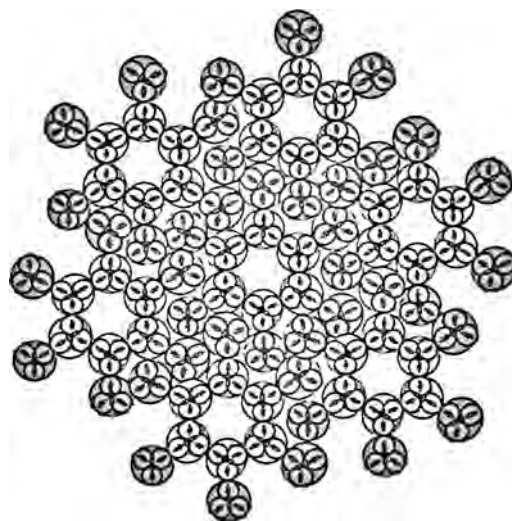


Рис. 4. Кластерная конструкция плотноупакованной поверхности кремния

температур достаточно убедительное, что свидетельствует о правильности разработанной теоретической модели строения кластера и межкластерной решеточной структуры кристаллического кремния. При этом следует учитывать, что в процессе формирования кластеров кремния трехатомными молекулами встроенные дипольные электрические моменты в двухатомной молекуле жестко не связаны друг с другом.

Экспериментальная проверка теоретических расчетов

Для проверки теоретических расчетов на силовом сканирующем туннельном микроскопе была тщательно исследована поверхность кремния Si(111). Такой выбор обусловлен тем, что кремний обладает алмазной структурой и его кристаллическое состояние на макроуровне достаточно хорошо изучено. Исследование

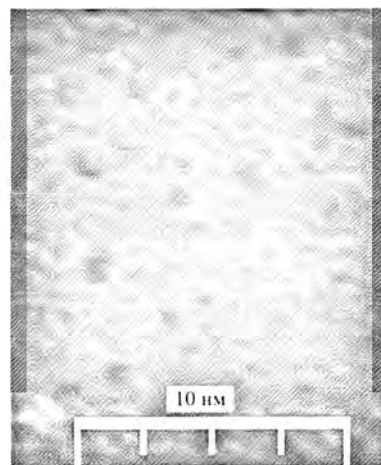


Рис. 5. Поверхность кремния Si(111)

поверхности осуществлялось при подаваемом на иглу напряжении 1...1,5 В. Полученная поверхность кремния показана на рис. 5. Теоретически рассчитанная поверхность кремния совпала с опытной по всем параметрам: конструкции, форме и размерам разных частиц.

Выводы

1. Молекулярные и кластерные структуры образуются в результате бинарного взаимодействия с учетом ковалентной, ионной, наведенной, электрон-дипольной и диполь-дипольной связей.
2. В конденсированном состоянии кластеры кремния формируются трехатомными молекулами, образуя сложную разветвленную структуру.
3. Межкластерная связь определяется бинарным взаимодействием сцепленных кластерных структур.
4. Теоретически получена и экспериментально подтверждена конструкция кристаллического кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Братцев В.Ф.** Таблицы атомных волновых функций. М.-Л.: Наука, 1966. 192 с.
2. **Радциг А.А., Смирнов Б.М.** Справочник по атомной и молекулярной физике. Атомиздат, 1980. 240 с.
3. **Физические величины:** Справочник / А.П. Бабицкий, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
4. **Справочник химика.** В 6 т. Т. 1. Общие сведения: Строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. М.-Л.: Химия, 1971. 1072 с.
5. **Гречихин Л.И.** Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. Минск: УП "Технопринт", 2004. 399 с.
6. **Гречихин Л. И.** Наночастицы и нанотехнологии. Минск: Право и экономика, 2008. 406 с.
7. **Гречихин Л. И., Шмербецк Ю.** Наночастицы и нанотехнологии. ОКГ конденсированных сред. Минск: Право и экономика. 2010. 75 с.