

УДК 541.11

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
В СИСТЕМЕ ЖИДКИХ КРЕМНИЙ–Ar  
С УЧЕТОМ СУЩЕСТВОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ Si<sub>2</sub>–Si<sub>4</sub>**

© 2004 г. Г. К. Моисеев, Н. И. Ильиных, Т. В. Куликова, академик Н. А. Ватолин

Поступило 16.06.2004 г.

По данным [1, 2], в газопаровой фазе над жидким кремнием кроме атомов существуют кластеры Si<sub>2</sub>–Si<sub>4</sub>; согласно [3, 4], возможно образование конденсированных частиц k · Si<sub>2</sub>, k · Si<sub>3</sub> и k · Si<sub>4</sub>. Малые кластеры кремния при стандартных условиях метастабильны; полные термодинамические характеристики Si<sub>4</sub>, k · Si<sub>2–4</sub> неизвестны. Это не позволяет проводить исследования с их участием.

В настоящей работе оценены термодинамические характеристики Si<sub>4</sub>, k · Si<sub>2–4</sub>; рассчитано содержание самоассоциатов в жидком кремнии и газовой фазе; определены T и ΔS кипения кремния с учетом малых кластеров.

**Кластеры Si<sub>2</sub>–Si<sub>4</sub>.** Для частиц Si<sub>1</sub> – Si<sub>3</sub> полные термодинамические свойства и функции приведены в [1]; для Si<sub>4</sub> известна величина ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup>(СЭО) [2]. Величины СЭО атомов и летучих кластеров Si<sub>2</sub>–Si<sub>4</sub> равны соответственно 450.0, 564.16, 615 и 636.0 кДж/моль. Зависимость СЭО от числа атомов в частице описывается уравнением

$$\text{СЭО}(Si_n) = 695.04513 - 247.20985/n, \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

где n – число атомов в частице; среднеквадратичное отклонение (S) равно 5.952 и коэффициент корреляции (r) 0.9983. Рассчитанная по (1) величина СЭО (Si<sub>4</sub>) принята за достоверную. Зависимость СЭО(Si<sub>n</sub>) = f(n) показана на рис. 1а. Величины S<sub>298</sub><sup>0</sup>, C<sub>p</sub>(T) и H<sub>298</sub><sup>0</sup> – H<sub>0</sub><sup>0</sup> при 298–6000 К оценены с использованием известных данных для Si<sub>1</sub>–Si<sub>3</sub> по методам, описанным в [5, 6]. Принятые термодинамические характеристики Si<sub>4</sub>, а также коэффициенты температурной зависимости приведенной энергии Гиббса представлены в табл. 1 и табл. 2, введены в БД ASTRA.OWN [6] и использованы для последующего моделирования.

**Кластеры k · Si<sub>2</sub>–k · Si<sub>4</sub>.** Полные термодинамические характеристики известны только для ато-

мов (k · Si<sub>1</sub>) [1]. СЭО (k · Si<sub>2</sub> и k · Si<sub>3</sub>) оценены в [7] с использованием уравнений:

$$\begin{aligned} \text{СЭО}(k \cdot Me_n) / \text{СЭО}(Me_n) &\approx \\ &\approx \text{СЭО}(k \cdot C_n) / \text{СЭО}(C_n), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{СЭО}(k \cdot Me_n) \approx 5940.1 \cdot n \cdot E_b(k \cdot Me_n), \text{ Дж/моль}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{СЭО}(k \cdot Me_n) &\approx 5940.1 \cdot n \cdot E_b(k \cdot C_n) \cdot \\ &\cdot \text{ОЭО}(Me) / \text{ОЭО}(C), \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (4)$$

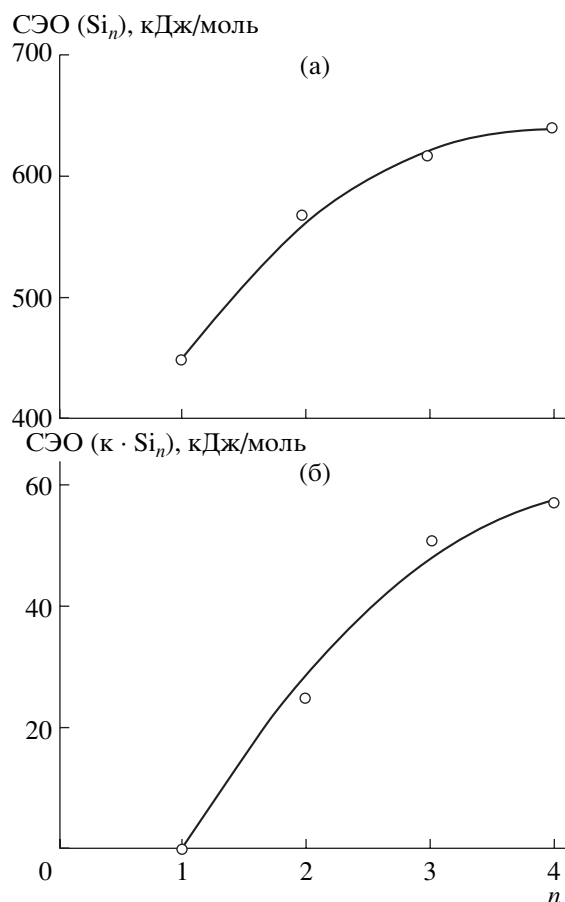


Рис. 1. Зависимости СЭО(Si<sub>n</sub>) = f(n) (а) и СЭО(k · Si<sub>n</sub>) = f(n) (б).

Институт металлургии  
Уральского отделения Российской Академии наук,  
Екатеринбург

**Таблица 1.** Принятые за достоверные термодинамические свойства кластеров Si<sub>4</sub> и к · Si<sub>2-4</sub>

Кластер	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль · К	$H_{298}^0 - H_0^0$ , кДж/моль	$T_{пл.}$ , К	$\Delta H_{пл.}$ , кДж/моль	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ , Дж/(К · моль)			$C_p$ при $T \geq T_{пл.}$ , Дж/(К · моль)
						<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Si <sub>4</sub>	633.24	287.17	22.694	–	–	82.84	–0.84	5.68	–
к · Si <sub>2</sub>	28.00	37.62	6.434	1685	100.4	45.6	7.7	–7.12	54.4
к · Si <sub>3</sub>	47.80	56.43	9.651	1685	150.6	68.4	11.55	–10.68	1.6
к · Si <sub>4</sub>	58.21	75.24	12.868	1685	200.8	91.2	15.4	–14.24	108.8

**Таблица 2.** Коэффициенты температурной зависимости приведенной энергии Гиббса для кластеров Si<sub>4</sub> и к · Si<sub>2-4</sub>

Кластер	Интервал, <i>T</i> , К	$\Phi^*(T) = \Phi_1 + \Phi_2 \ln x + \Phi_3 x^{-2} + \Phi_4 x^{-1} + \Phi_5 x + \Phi_6 x^2 + \Phi_7 x^3$ , Дж/моль · К						
		$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	$\Phi_5$	$\Phi_6$	$\Phi_7$
Si <sub>4</sub>	298–6000	498.816	82.8401	0.00284	0.004898	–4.20001	0	0
к · Si <sub>2</sub>	298–1685	145.921	45.6	–0.00356	0.988597	38.5	0	0
	1685–6000	225.476	54.4001	0	–8.70397	0	0	0
к · Si <sub>3</sub>	298–1685	218.881	68.4001	–0.00534	1.4829	57.7501	0	0
	1685–6000	338.215	81.6001	0	–13.056	0	0	0
к · Si <sub>4</sub>	298–1685	291.841	91.2001	–0.00712	1.97719	77.0001	0	0
	1685–6000	450.953	108.80	0	–17.4079	0	0	0

где к · Me<sub>*n*</sub> и Me<sub>*n*</sub> – соответственно кластеры в конденсированном и летучем состояниях; СЭО (к · C<sub>*n*</sub>) и СЭО (C<sub>*n*</sub>) –  $\Delta H_{298}^0$  кластеров углерода по данным [5, 8]; E<sub>*b*</sub>(к · Me<sub>*n*</sub>(C<sub>*n*</sub>)) – энергия в расчете на 1 атом (эВ/атом) системы из *n* атомов или средняя энергия связи между атомами в изолированном *n*-атомном кластере [9]; ОЭО(Me) и ОЭО(C) – относительные электроотрицательности Me и углерода по [10]. Применение (2)–(4) приводит к согласованным величинам СЭО(к · Me<sub>*n*</sub>) для элементов I–IV групп Периодической системы Д.И. Менделеева [7]. Исходные данные E<sub>*b*</sub>(к · Me<sub>*n*</sub>) заимствованы из [3, 7], СЭО(Me<sub>*n*</sub>) – из БД АСТРА.BAS [11], СЭО(к · C<sub>*n*</sub>) и СЭО(C<sub>*n*</sub>) – из [5, 8].

За достоверные СЭО (к · Si<sub>2</sub> и к · Si<sub>3</sub>) приняты среднеарифметические значения, рассчитанные по (2)–(4). При оценке СЭО(к · Si<sub>4</sub>) по (3) использовали среднеарифметическое значение E<sub>*b*</sub>(к · Si<sub>4</sub>) = 2.4 эВ/атом по данным [4]. Зависимость СЭО(к · Si<sub>*n*</sub>) = *f*(*n*) описывается уравнением

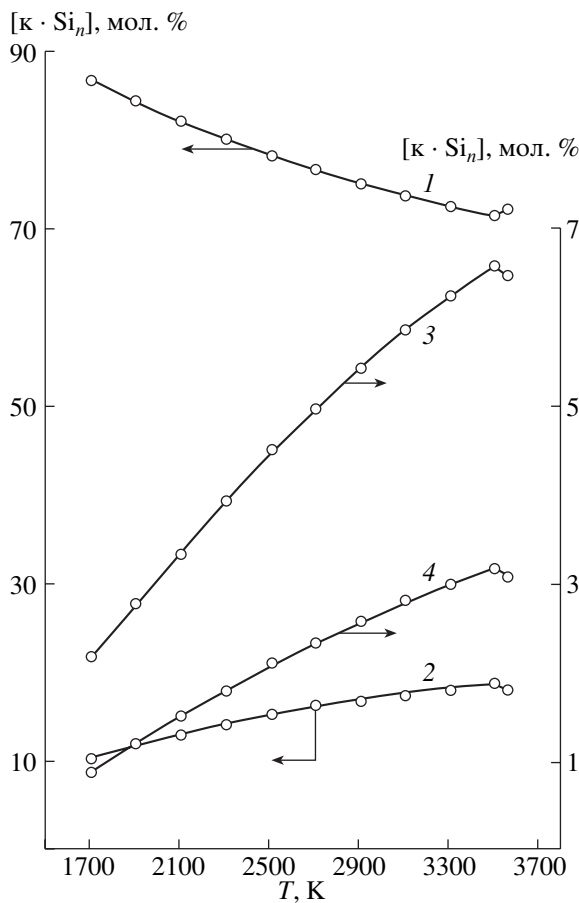
$$СЭО(к · Si_n) = -39.7525 + 43.2615 \cdot n - 5.29773 \cdot n^2, \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

*S* = 5.29773 и *r* = 0.99323 (рис. 16). Рассчитанные по (5) величины СЭО(к · Si<sub>*n*</sub>) приняты за достоверные.

Температуры плавления к · Si<sub>2-4</sub> · Si<sub>4</sub> приняли равными *T*<sub>пл.</sub>(к · Si<sub>*i*</sub>) = 1685К [10]. Остальные термодинамические характеристики (S<sub>298</sub><sup>0</sup>, C<sub>*p*</sub>(*T*), H<sub>298</sub><sup>0</sup> – H<sub>0</sub><sup>0</sup>, Δ*H*<sub>пл.</sub>) рассчитаны по методикам, описанным в [6, 8]. Принятые термодинамические характеристики конденсированных кластеров кремния, а также температурная зависимость приведенной энергии Гиббса представлены в табл. 1 и табл. 2, введены в БД ASTRA.OWN [6] и использованы при моделировании.

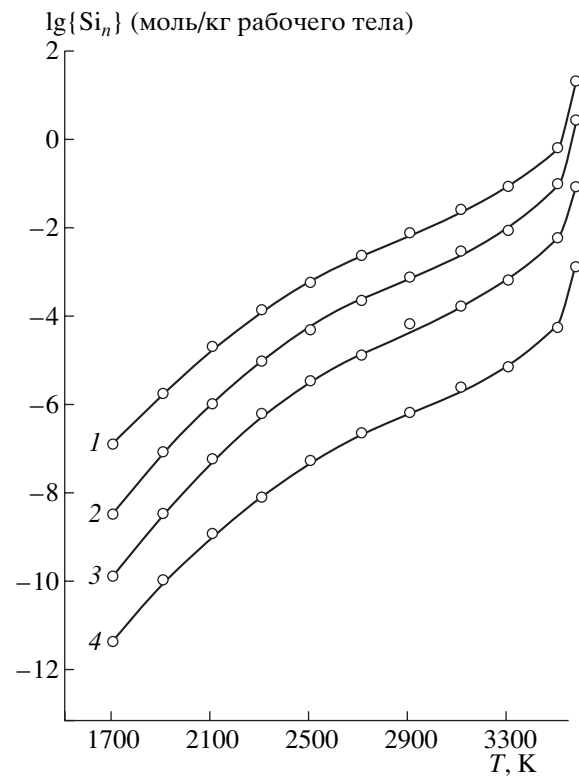
### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Использованы методология ТМ [12], БД ASTRA.OWN [6] и БД ASTRA. BAS [11]. Расчеты выполнены для системы (мас. %) 99Si + 1Ag при 1700–4000 К с шагом по температуре 100 и 10°С при общем атмосферном давлении. Как и следовало ожидать, при допущении, что к · Si<sub>1-4</sub> · Si<sub>4</sub> являются отдельными фазами, по результатам ТМ единственной конденсированной фазой является к · Si<sub>1</sub>. Затем ТМ выполнено при условии, что к · Si<sub>1-4</sub> · Si<sub>4</sub> являются составляющими идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) [13]. В составе газовой фазы, кроме Ag, учитывали присутствие частиц Si<sub>1</sub>, Si<sup>+</sup>, Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, Si<sub>4</sub> и *e*-газа.



**Рис. 2.** Температурная зависимость содержания  $[k \cdot Si_n]$  (мол. %) в модельном растворе-расплаве кремния. 1–4:  $[k \cdot Si_1]$ ,  $[k \cdot Si_2]$ ,  $[k \cdot Si_3]$ ,  $[k \cdot Si_4]$  соответственно.

Составы модельного расплава и газовой фазы при 1700–3560 К показаны на рис. 2 и 3. Из рис. 2 следует, что с ростом температуры содержание  $[k \cdot Si_1]$  уменьшается, а содержания  $[k \cdot Si_2]$ ,  $[k \cdot Si_3]$  и  $[k \cdot Si_4]$  увеличиваются. При этом суммарное содержание самоассоциатов растет от ~13.5 мол. % (1700 К) до ~28 мол. % (3500 К). При одинаковых температурах наблюдается иерархия содержаний:  $[k \cdot Si_1] > [k \cdot Si_2] > [k \cdot Si_3] > [k \cdot Si_4]$ . Следует отметить, что в интервале 3500–3560 К наблюдается небольшое увеличение содержания  $[k \cdot Si_1]$  и понижение содержания остальных частиц. Температура перехода модельного расплава в газопаровую фазу составляет по данным ТМ ~3560 К и  $\Delta H$  кипения  $\approx 340$  кДж/моль (рассчитано по методике, описанной в [12]). По данным [10, 14], эти характеристики равны соответственно 3522 К и 355.6 кДж/моль. Из рис. 3 следует, что содержание летучих частиц  $Si_1 - Si_4$  в газовой фазе с ростом температуры увеличивается; при одинаковых температурах наблюдается иерархия содержаний:  $\{Si_1\} > \{Si_2\} > \{Si_3\} > \{Si_4\}$ .



**Рис. 3.** Зависимость содержания летучих частиц  $Si_1 - Si_4$  (1–4) над модельным раствором-расплавом кремния от температуры.

Полученная информация качественно согласуется с данными изучения расплавов индивидуальных щелочных металлов (ЩМ), представленных растворами ИРПВ из  $k \cdot ЩМ_{1-5}$  [15], т.е. атомами и метастабильными самоассоциатами.

Таким образом, по-видимому, впервые оценены термодинамические характеристики  $Si_4$ ,  $k \cdot Si_2 - k \cdot Si_4$ . В результате равновесных компьютерных экспериментов подтверждено мнение [3, 4, 7] о возможности существования в расплавах кремния малых самоассоциатов, рассчитаны составы конденсированной и газовой фаз, а также величины  $T$  и  $\Delta H$  кипения модельного расплава-раствора, согласующиеся с известными экспериментальными данными. Характер изменения содержания малых кластеров кремния в зависимости от температуры и числа атомов в кластере коррелирует с результатами исследований расплавов щелочных металлов, выполненных с учетом существования кластеров  $ЩМ_2 - ЩМ_5$ . Это дает основания полагать [7, 15], что расплавы элементов I–IV групп Периодической системы Д.И. Менделеева содержат, кроме атомов, метастабильные кластеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы исследований Президиума РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии нанораз-

мерных систем и наноматериалов”; РФФИ (проект № 04-03-33109).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. 1978–1982.
2. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия. 1979. 448 с.
3. *Dinesh Nehete, Vaishali Shax, Kanhere D.G.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 4. P. 2128–2131.
4. *Kohyama M., Takeda S.* // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. № 11. P. 8075–8080.
5. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // *ЖФХ.* 2002. Т. 76. № 2. С. 217–220.
6. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
7. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // *ДАН.* 2003. Т. 392. № 5. С. 653–656.
8. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // *ЖФХ.* 2002. Т. 76. № 3. С. 424–428.
9. *Елесин В.Ф., Дегтяренко Н.Н., Опенов Л.А.* // *Инж. физика.* 2002. № 3. С. 2–35.
10. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997. 527 с.
11. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Metallurgia, 1994. 353 с.
12. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П.* Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. 256 с.
13. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И., Зайцева С.И.* // *ДАН.* 1994. Т. 337. № 6. С. 775–778.
14. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
15. *Моисеев Г.К.* // *Хим. физика и мезоскопия.* 2003. Т. 5. № 1. С. 29–42.